

Titre: Biodégradabilité et propriétés énergétiques d'élastomères azoturés
Title:

Auteur: Jonathan Lavoie
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Lavoie, J. (2012). Biodégradabilité et propriétés énergétiques d'élastomères azoturés [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/922/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/922/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Charles Dubois, Marie-Claude Heuzey, & Louis-Simon Lussier
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

BIODÉGRADABILITÉ ET PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES
D'ÉLASTOMÈRES AZOTURÉS

JONATHAN LAVOIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

BIODÉGRADABILITÉ ET PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES D'ÉLASTOMÈRES
AZOTURÉS

Présenté par : LAVOIE Jonathan

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M.VIRGILIO Nick Ph.D, président

M.DUBOIS Charles, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme.HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M.LUSSIER Louis-Simon Ph.D, membre et codirecteur de recherche

M.PETRE Florin Ph.D, membre

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Charles Dubois et ma codirectrice, Marie-Claude Heuzey pour leurs précieux conseils et leur soutien tout au long de mes recherches.

Merci à Louis-Simon Lussier et Hélène Gagnon de RDDC-Valcartier pour leur aide et le prêt de leurs appareils de laboratoire.

Je tiens aussi à remercier l'équipe des techniciens du département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal pour leur aide précieuse. Merci tout particulièrement à Gino Robin, Martine Lamarche, Carol Painchaud et Guillaume Lessard.

Merci à mes amis et collègues de travail, Yoann, Paul, Colleen, Julie, Michel, Glenn et Marie pour leur support et leur aide.

RÉSUMÉ

Depuis plusieurs décennies, l'utilisation de matériaux polymères n'a cessé de croître. Ces derniers sont utilisés dans une vaste gamme de domaines tant dans le civil que dans le militaire (Colclough et al., 1994; Nair & Laurencin, 2007; Sansone et al., 2012). Cette demande a entraîné le développement de matériaux polymères aux propriétés variées selon l'application désirée. Dans le domaine des propulsifs, cette demande pour des polymères énergétiques s'est traduite par le développement du polyazoture de glycidyle (PAG), un polymère énergétique générateur de gaz ainsi que d'autres polymères ayant des structures similaires.

De plus, en raison des préoccupations environnementales grandissantes, la demande pour des polymères plus « verts » n'a cessé d'augmenter. Cette demande vient entre autre de la problématique de fin de vie des matériaux polymères. En parallèle à cette problématique de fin de vie des polymères, une autre problématique est apparue dans le domaine militaire. Cette problématique se résume à la contamination des sols et conséquemment des cours d'eau avoisinant en raison du ruissellement (Dontsova, Pennington, Hayes, imunek, & Williford, 2009; M. R. Walsh, Thiboutot, Walsh, & Ampleman, 2012). Cette problématique de contamination entraîne des coûts de décontamination élevés ainsi que la nécessité de fermer des champs de tir dans certains cas (Michael R. Walsh, Walsh, & Hewitt, 2010).

Les composés responsables de la contamination des sols sont entre autre présents dans des élastomères servant de liants. Ces liants sont non biodégradables. Dans l'optique de minimiser l'impact environnemental des matières propulsives, il est important non seulement de remplacer les contaminants, mais aussi de remplacer les élastomères servant de liants par de nouveaux matériaux biodégradables. Le PAG, couramment employé en tant que liant ou plastifiant, est non biodégradable et les résidus imbrulés s'accumulent dans l'environnement.

L'objectif de ce travail est de synthétiser de nouvelles structures de liants énergétiques biodégradables sous forme d'élastomères polyuréthanes pouvant être employés dans la formulation de propulsifs ou en tant que générateurs de gaz. Les élastomères polyuréthanes biodégradables ont déjà recueilli de l'intérêt dans le domaine biomédical (Adhikari et al., 2008; He et al., 2012) et des travaux préliminaires ont été réalisés dans le domaine des matériaux énergétiques (Cossu, 2009).

Afin de réaliser l'objectif principal de ce travail, trois pré-polymères, un copoly(éther/ester) et deux polyesters ont été synthétisés à partir de chlorure de sébacoyl, de polyépichlorohydrine, de 3-chloro-1,2-propanediol et de 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol. Ces pré-polymères ont par la suite été azoturés. Afin de confirmer le succès des réactions, des analyses ATR-FTIR, RMN- ^1H et RMN- ^{13}C ont été effectuées. Les analyses ont confirmé le succès des réactions d'azoturation pour le copoly(éther/ester) et le polyester synthétisé à partir de chlorure de sébacoyl et de 3-chloro-1,2-propanediol. La réaction d'azoturation du polyester synthétisé à partir du 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol s'est soldée par un échec. Les analyses ATR-FTIR ont confirmé l'absence de groupements énergétiques et un dégagement de gaz a été observé lors de la réaction d'azoturation. Le contenu des pré-polymères azoturés a été caractérisé par décomposition des azotures en DSC et évalué à 1724 J/g pour le copoly(éther/ester) et 614 J/g pour le polyester.

Des élastomères polyuréthanes ont par la suite été synthétisés à partir des pré-polymères azoturés et d'éthyl ester L-lysine triisocyanate puis caractérisés. La T_g et l'énergie de décomposition des azotures ont été évaluées par DSC et s'élèvent à -43°C et 1688 J/g pour le copoly(éther/ester/uréthane) et -50°C et 601 J/g pour le copoly(ester/uréthane). La biodégradabilité des élastomères a été évaluée sur une période allant de 5 à 20 jours. La perte de masse a été évaluée à 5% après 20 jours pour le copoly(éther/ester/uréthane) et à 7% pour le copoly(ester/uréthane) après 15 jours. La fraction soluble des échantillons dégradés a été caractérisée par extraction soxhlet et l'évolution des groupements fonctionnels et liens du polymère ont été évalués par FTIR photoacoustique. Les résultats obtenus quant à la biodégradabilité des élastomères est en accord avec la littérature quant à l'effet des groupements azotures qui ont un effet néfaste sur la biodégradabilité d'élastomères.

ABSTRACT

The interest for polymer materials has steadily increased in the last decades and the use of polymer materials has been increasing ever since. These polymers are used in a vast range of applications from civil to military (Colclough et al., 1994; Nair & Laurencin, 2007; Sansone et al., 2012). This demand for polymer materials resulted in the development of various polymers with a wide range of properties depending on the desired application. In the field of propellants, this interest led to the development of glycidyl azide polymer (GAP) and other similar materials.

Growing environmental concerns has led to a demand for more environmentally friendly polymers. This demand so far has been increasing and shows no sign of following a different trend for the next years. This demand is in part due to the presence of non-recyclable polymers, for which end of life can be problematic. At the same time, another problematic arose: the soil contamination originating from repeated military training as well as the subsequent contamination of water supplies by rain water seeping into the ground absorbing part of the contaminants (Dontsova, Pennington, Hayes, imunek, & Williford, 2009; M. R. Walsh, Thiboutot, Walsh, & Ampleman, 2012). This phenomenon incurs large decontamination costs and can result in the abandonment of training grounds due to contamination (Michael R. Walsh, Walsh, & Hewitt, 2010).

The compounds responsible for the contamination of military training grounds are in part present in elastomers used as binders for propellants. The binders are non-biodegradable as well. In order to make greener propellants, it is not only necessary to replace the contaminants by non-contaminant materials, but also necessary to replace the binder by using new biodegradable materials. Glycidyl azide polymer, a commonly used energetic polymer in binders is non-biodegradable and as such unburned residue will accumulate in the environment.

The main objective of this work is to develop new biodegradable energetic binders in the form of polyurethane elastomers. These elastomers could be used as binders for propellants or as a gas generator. Biodegradable polyurethane elastomers have already garnered much attention in the field of biomedical research (Adhikari et al., 2008; He et al., 2012) and some preliminary work has been done towards the development of biodegradable energetic binders (Cossu, 2009).

In order to fulfil this objective, three pre-polymers have been synthesised from sebacoyl chloride by polycondensation with polyepichlorohydrin, 3-chloro-1, 2-propanediol and 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol respectively. These pre-polymers were subsequently azided in order to add or increase the energetic content of the pre-polymers. ATR-FTIR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR were used to verify the success of the azidations. Success of the azidation reaction was confirmed for the pre-polymers synthesized from polyepichlorohydrin and 3-chloro-1,2-propanediol while the reaction did not occur properly for the pre-polymer made from 2-propanediol and 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol. The lack of energetic groups was confirmed and the reaction product was a solid powder rather than a viscous liquid. DSC was performed on the pre-polymers in order to evaluate the energetic content of the pre-polymers that were successfully azided. The degradation energy of the azide group measured are 1724 J/g for the pre-polymer derived from polyepichlorohydrin and 614 J/g for the pre-polymer synthesized from 3-chloro-1,2-propanediol.

Polyurethane elastomers were synthesized from the azided pre-polymers using ethyl ester L-lysine triisocyanate and subsequently characterized. The glass transition temperature of the copoly(ether/ester/urethane) was evaluated at -43°C through DSC and DMA while the T_g of the copoly(ester/urethane) was evaluated at -50°C through DSC. The decomposition energy of the azide groups of the elastomers was also evaluated through DSC and the copoly(ether/ester/urethane) was found to have an azide degradation energy of 1688 J/g while this parameter was evaluated at 601 J/g for the copoly(ester/urethane). Preliminary assessment of the biodegradability was also performed on a period ranging from 5 to 20 days. Weight loss for the copoly(ether/ester/urethane) was evaluated at 5% after 20 days and weight loss for the copoly(ester/urethane) was evaluated at 7% after 15 days. The soluble fraction was characterized through soxhlet extractions and photoacoustic FTIR was performed on the degraded samples in order to observe the evolution of the various chemical bonds presents in the elastomers. The biodegradability results obtained are in accordance with the literature pertaining to the limiting effect of azide groups on the degradation time.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| ABSTRACT | VI |
| TABLE DES MATIÈRES | VIII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XI |
| LISTE DES FIGURES..... | XII |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XV |
| LISTE DES ANNEXES..... | XVII |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Mise en contexte..... | 1 |
| 1.2 Objectifs de recherche | 3 |
| 1.3 Contenu du mémoire | 3 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE | 5 |
| 2.1 Contamination des sols par des propulsifs | 5 |
| 2.2 Élastomères | 6 |
| 2.2.1 Polyuréthanes | 6 |
| 2.2.2 Élastomères énergétiques | 10 |
| 2.2.3 Propriétés des élastomères | 11 |
| 2.3 Polyols..... | 13 |
| 2.3.1 Propriétés..... | 13 |
| 2.3.2 Synthèse de polyols..... | 16 |
| 2.3.3 Ajout de groupements énergétiques | 19 |
| 2.4 Matières biodégradables..... | 22 |

| | | |
|---|---|----|
| 2.4.1 | Mécanismes de dégradation | 24 |
| 2.4.2 | Paramètres influençant la dégradation | 26 |
| 2.4.3 | Caractérisation de la biodégradabilité | 29 |
| 2.4.4 | Biodégradabilité d'élastomères polyuréthanes..... | 31 |
| 2.5 | Planification expérimentale | 31 |
| 2.6 | Objectifs de recherche | 33 |
| CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE | | 34 |
| 3.1 | Matériaux | 34 |
| 3.1.1 | Polyépichlorohydrine | 35 |
| 3.1.2 | Éthyl-Ester-Lysine triisocyanate | 35 |
| 3.1.3 | Autres réactifs employés lors des synthèses | 36 |
| 3.2 | Synthèse des pré-polymères | 36 |
| 3.2.1 | Purification du polyépichlorohydrine..... | 36 |
| 3.2.2 | Polycondensation | 36 |
| 3.3 | Caractérisation des pré-polymères | 40 |
| 3.4 | Synthèse des élastomères polyuréthanes | 41 |
| 3.5 | Caractérisation des élastomères polyuréthanes | 42 |
| 3.5.1 | Analyses FTIR..... | 42 |
| 3.5.2 | Analyses par bombe calorimétrique | 43 |
| 3.6 | Caractérisation de la biodégradabilité | 43 |
| 3.6.1 | Préparation du compost..... | 43 |
| 3.7 | Évaluation de la biodégradabilité..... | 44 |
| CHAPITRE 4 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS | | 46 |
| 4.1 | Synthèse des pré-polymères | 46 |

| | | |
|-----------------------------|--|----|
| 4.2 | Synthèse des élastomères polyuréthanes | 56 |
| 4.3 | Caractérisation de la biodégradabilité | 60 |
| CHAPITRE 5 DISCUSSION | | 65 |
| 5.1 | Synthèse des pré-polymères | 65 |
| 5.1.1 | Synthèses et azoturation | 65 |
| 5.1.2 | Contenu énergétique..... | 69 |
| 5.2 | Synthèse des élastomères polyuréthanes énergétiques..... | 71 |
| 5.2.1 | Contenu énergétique..... | 72 |
| 5.3 | Caractérisation de la biodégradabilité | 74 |
| 5.4 | Discussion générale..... | 77 |
| CONCLUSION | | 79 |
| RECOMMANDATIONS..... | | 80 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 82 |
| ANNEXES | | 91 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 3.1: Propriétés des matériaux utilisés lors des synthèses | 34 |
| Tableau 3.2 : Paramètres des réactions de synthèse | 38 |
| Tableau 3.3: Paramètres des réactions de réticulation | 41 |
| Tableau 4.1: Synthèses des pré-polymères | 47 |
| Tableau 4.2: Résultats des analyses par GPC des pré-polymères azoturés | 47 |
| Tableau 4.3: Bandes d'absorption FTIR | 54 |
| Tableau 4.4: Énergie de décomposition des azotures | 56 |
| Tableau 4.5: Propriétés des élastomères polyuréthanes azoturés | 60 |
| Tableau 4.6: Liste des groupements et zones d'intégration des analyses FTIR-PAS | 64 |
| Tableau 5.1: T_g copoly(éther/ester/uréthane) | 72 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2.1: cyclotriméthylènetrinitramine (RDX) | 5 |
| Figure 2.2: Lien uréthane | 6 |
| Figure 2.3: Réaction de formation d'un lien uréthane | 8 |
| Figure 2.4: Réaction d'un isocyanate avec l'eau (Ionescu, 2005) | 8 |
| Figure 2.5: Dibutyltin dilaurate | 9 |
| Figure 2.6: PBHT | 10 |
| Figure 2.7: PAG | 11 |
| Figure 2.8: Comportement en contrainte-déformation de divers types de polymères (Painter & Coleman, 1997) | 12 |
| Figure 2.9: réaction d'acétylation | 14 |
| Figure 2.10: Réactions de polymérisation par étapes..... | 16 |
| Figure 2.11: Réaction entre le BNPD et le chlorure de sébacoyl | 19 |
| Figure 2.12: Synthèse de PAG-diol à partir de monomères azoturés (Gaur et al., 2003) | 20 |
| Figure 2.13: Synthèse de PAG-triol par azoturation d'un polyol (Gaur et al., 2003)..... | 20 |
| Figure 2.14: Encombrement stérique du PECH et du PAG (Stacer & Husband, 1991) | 22 |
| Figure 2.15: Types d'érosion, adapté de Gopfried (Gopferich, 1996)..... | 25 |
| Figure 2.16: Hydrolyse en milieux acide et basique (Ivanova et al., 1997)..... | 27 |
| Figure 2.17: Paramètres influençant la dégradation dans un sol, adapté de Bastioli (Bastioli, 2005)..... | 29 |
| Figure 3.1: PECH | 35 |
| Figure 3.2: LTI | 35 |
| Figure 3.3: Autres réactifs | 36 |
| Figure 3.4: Montage des réactions de synthèse | 37 |

| | |
|---|----|
| Figure 3.5: Schémas de quelques réactions de synthèse | 38 |
| Figure 3.6: Montage des réactions d'azoturation..... | 39 |
| Figure 3.7: Montage des soxhlets..... | 45 |
| Figure 4.1: Pré-polymères non-azoturés | 46 |
| Figure 4.2: Pré-polymères azoturés (énergétiques)..... | 47 |
| Figure 4.3: Analyses par GPC des pré-polymères non-énergétiques..... | 48 |
| Figure 4.4: Analyses par GPC des pré-polymères énergétiques | 48 |
| Figure 4.5: RMN- ¹ H copolymère (haut), copolymère énergétique (bas)..... | 49 |
| Figure 4.6: RMN- ¹³ C copolymère (haut), copolymère énergétique (bas)..... | 50 |
| Figure 4.7: RMN-H Polyester-CPD (haut), Polyester-CPD énergétique (bas)..... | 51 |
| Figure 4.8: RMN- ¹³ C Polyester-CPD (haut), Polyester-CPD énergétique (bas) | 52 |
| Figure 4.9: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le copolymère | 53 |
| Figure 4.10: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le polyester-CPD..... | 53 |
| Figure 4.11: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le polyester-BNPD..... | 54 |
| Figure 4.12: Résultats des tests de DSC sur le copolymère énergétique | 55 |
| Figure 4.13: Résultats des tests de DSC sur le polyester-CPD énergétique | 55 |
| Figure 4.14: Résultats des tests de DSC sur le PAG-polyol | 56 |
| Figure 4.15: Module de conservation et tan(δ) du copoly(éther/ester/uréthane) | 57 |
| Figure 4.16: Module de perte du copoly(éther/ester/uréthane) | 57 |
| Figure 4.17: T _g des élastomères poly(éther/ester/uréthane) en DSC | 58 |
| Figure 4.18: T _g des élastomères poly(ester/uréthane) en DSC..... | 58 |
| Figure 4.19: Décomposition thermique des azotures du copoly(éther/ester/uréthane) en DSC | 59 |
| Figure 4.20: Décomposition des azotures du poly(ester/uréthane) en DSC | 59 |
| Figure 4.21: Évolution de la biodégradabilité mesurée par perte de masse | 61 |

| | |
|--|----|
| Figure 4.22: Évolution de la dégradation des élastomères copoly(éther/ester/uréthane)..... | 61 |
| Figure 4.23: Évolution de la dégradation des élastomères copoly(éther/uréthane) | 62 |
| Figure 4.24: Caractérisation de la fraction soluble des élastomères polyuréthanes dégradés..... | 62 |
| Figure 4.25: Évolution de la dégradation du copoly(éther/ester/uréthane) par FTIR-PAS | 63 |
| Figure 4.26: Évolution de la dégradation du copoly(ester/uréthane) par FTIR-PAS..... | 64 |
| Figure 5.1: Zoom RMN- ¹³ C Copolymère | 66 |
| Figure 5.2: Zoom RMN- ¹³ C Polyester-CPD | 67 |
| Figure 5.3: Produit de la réaction d'azoturation du polyester-BNPD..... | 68 |
| Figure 5.4: Comparaison des tests de DSC des copoly(éther/ester) énergétiques et non- énergétiques..... | 70 |
| Figure 5.5: Changement de couleur des échantillons..... | 74 |
| Figure 5.6: Ratio des groupements fonctionnels FITR-PAS..... | 77 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|------|---|
| ATR | « Attenuated Total Reflection » (Anglais) Réflexion totale atténuée |
| BNPD | 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol |
| CPD | 3-chloro-1,2-propanediol |
| DBTL | Dibutyltin Dilaurate |
| DMA | « Dynamic Mechanical Analysis » (Anglais) Analyse mécanique dynamique |
| DMF | Diméthylformamide |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| DSC | « Differential Scanning Calorimetry » (Anglais) Calorimétrie différentielle à balayage |
| FTIR | « Fourier Transform Infrared Spectroscopy » (Anglais) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| GAP | « Glycidyl Azide Polymer » (Anglais) Polyazoture de glycidyle |
| GPC | « Gel Permeation Chromatography » (Anglais) Chromatographie d'exclusion stérique |
| HMX | Cyclotétraméthylène-tétranitramines |
| LDI | Ethyl ester L-lysine diisocyanate |
| LTi | Ethyl ester L-Lysine triisocyanate |
| PAG | Polyazoture de glycidyle. |
| PAS | Photoacoustique |
| PBHT | Polybutadiène hydroxytéléchélique |
| PCL | Poly(ϵ -caprolactone) |
| PECH | Polyépichlorohydrine |
| PLA | Poly lactide |
| RDX | Cyclotriméthylènetrinitramine |

SDTA « Scanning Thermal Differential Analysis » (Anglais) Analyse thermique différentielle à balayage

THF Tétrahydrofurane

TNT Trinitrotoluène

LISTE DES ANNEXES

| | |
|---|-----|
| Annexe 1: Analyses polyester-BNPD | 91 |
| Annexe 2: SDTA des élastomères..... | 93 |
| Annexe 3: Protocole expérimental pour la dégradation du PLA | 94 |
| Annexe 4: Propriétés du compost..... | 114 |
| Annexe 5: Analyses de biodégradabilité par ATR-FTIR..... | 115 |

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Depuis leur découverte, l'importance des polymères continue de croître. En effet, les matériaux polymères couvrent maintenant une grande gamme d'applications dans le civil en passant par les objets retrouvés dans la vie quotidienne et le domaine biomédical. Les polymères ont aussi trouvé leur place dans le domaine militaire. Cependant, la plupart des polymères commercialement employés proviennent des hydrocarbures retrouvés dans le pétrole brut, par exemple le polyéthylène, le polypropylène et le polybutadiène.

Les préoccupations grandissantes qui ont marqué les dernières décennies ont eu un impact majeur sur la recherche et l'utilisation des polymères. En plus du recyclage des polymères déjà pratiqué depuis longtemps, un intérêt est apparu au niveau des polymères biodégradables et à la fabrication de polymères faits à partir de ressources renouvelables. Le polylactide (PLA) est un exemple de ce type de polymère. Ce dernier est maintenant disponible commercialement à un coût compétitif et employé dans la fabrication de certains objets en polymère (Zhou, Liu, Liu, & Liu, 2009).

Toutefois, les matériaux tels que le PLA ne couvrent évidemment pas l'entièreté de la gamme des applications où les polymères sont employés. Par conséquent, plusieurs polymères biodégradables ont été développés afin de satisfaire à la demande variée quant aux propriétés physiques et chimiques. Différentes techniques ont fait l'objet de recherches, telles la copolymérisation, les mélanges de polymères et la création de composites dans le but de satisfaire aux demandes pour des polymères ayant un impact réduit sur l'environnement dans plusieurs domaines (Okada, 2002). Le biomédical et le pharmaceutique sont des spécialités où la recherche sur les polymères biodégradables est florissante (Adhikari et al., 2008; Ulery, Nair, & Laurencin, 2011).

Les élastomères présentent une gamme de propriétés intéressantes tant au civil qu'au militaire. La biodégradabilité est une propriété de plus en plus recherchée chez les élastomères. En effet, bien qu'il existe des élastomères thermoplastiques, plusieurs d'entre eux sont thermodurcissables. Les polymères thermodurcissables ne pouvant être recyclés, ceux-ci doivent être biodégradables afin d'empêcher leur accumulation dans l'environnement.

Les polyuréthanes sont des élastomères qui, selon leur formulation, peuvent être biodégradables. Ces derniers sont déjà employés depuis de nombreuses années pour des applications de fibres, de recouvrement de surfaces et dans le domaine biomédical (Boretos & Pierce, 1967; Clemiston, 2008).

En parallèle à l'accroissement de la demande pour des polymères plus environnementaux, une autre problématique est apparue dans le domaine militaire. Cette problématique se résume à la contamination des terrains d'entraînement par les résidus de poudres propulsives. Les résidus de poudres propulsives se retrouvent éventuellement dans les cours d'eau et les nappes phréatiques, posant des risques pour la santé (Dontsova, Pennington, Hayes, imunek, & Williford, 2009; Martel et al., 2009). Les études de ce type se concentrent surtout sur les matériaux comportant des cycles aromatiques tels le RDX, le HMX et autres composés énergétiques similaires. Cette problématique a entraîné un intérêt marqué pour la fin de vie de certains des composants utilisés dans la formulation de propulsifs (Michael R. Walsh, Walsh, & Hewitt, 2010).

Dans cette même optique d'approche environnementale, les oxydants autrefois employés comme le perchlorate d'ammonium ont été remplacés par des oxydants ne contenant pas de chlore tel le nitrate d'ammonium. Toutefois, ces oxydants possèdent des propriétés énergétiques réduites. Par conséquent, il était nécessaire de compenser cette perte de contenu énergétique et de nouveaux polymères à contenu énergétique ont été développés afin de pallier à ce manque dans des applications militaires et civiles spécialisées. Le contenu énergétique ajouté de tels matériaux provient de groupements azoture (N_3), nitro (NO_2) ou nitramine (NNO_2) se retrouvant dans des groupements latéraux attachés au squelette de la chaîne principale. Même s'il ne contient pas de groupements énergétiques, le polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT) reste toujours employé dans la formulation de certains types de propulsifs. Le polyazoture de glycidyle (PAG) est devenu l'un des polymères énergétiques les plus employés dans la fabrication de liants énergétiques. Le contenu énergétique du PAG permet de compenser la perte de performance encourue par l'utilisation d'oxydants moins performants, mais plus environnementaux.

Dans le domaine des propulsifs, les liants ont à la fois le rôle de fournir une partie de l'apport énergétique du propulsifs et le rôle de matrice dans laquelle des oxydants et autres additifs peuvent être dispersés. Les liants ont aussi un impact sur les propriétés mécaniques des

propulsifs et peuvent servir à diminuer la sensibilité de propulsifs. Les polymères employés dans la formulation de liants tels le PBHT et le PAG sont réticulés en élastomères de polyuréthanes biodégradables. Toutefois, les liants présentement employés ne sont pas biodégradables. Les raisons de ce manque de biodégradabilité seront couvertes dans la revue de littérature. Par conséquent, dans l'optique d'une approche environnementale, l'utilisation de nouveaux matériaux énergétiques biodégradables présente un intérêt. En combinant des liants biodégradables à d'autres propulsifs non dommageables pour l'environnement, il serait alors possible de minimiser l'impact des propulsifs sur les sols et les cours d'eau. Certaines recherches ont déjà été effectuées en ce sens sous la forme de liants au contenu énergétique modéré, mais biodégradable (C Cossu, 2009).

Un élastomère polyuréthane énergétique biodégradable se compose d'un polyol énergétique biodégradable réticulé à l'aide d'isocyanates eux aussi biodégradables. Par conséquent, l'emploi d'isocyanates aliphatiques est recommandé. Les propriétés mécaniques des liants présentent aussi un intérêt dans l'optique de munitions à risques atténués (MURAT).

1.2 Objectifs de recherche

Ce travail a pour objectif principal de synthétiser et de caractériser des élastomères énergétiques biodégradables à base de copolymères poly(éther/ester-uréthane) et à base de poly(ester-uréthane) pouvant être employés en tant que liants ou générateurs de gaz et présentant un intérêt au niveau de la préservation de l'environnement. Une structure comportant uniquement des liens polyesters devrait présenter une meilleure biodégradabilité qu'un copolymère poly(éther/ester). Cette hypothèse est vérifiée par une caractérisation de la biodégradabilité et des propriétés chimiques et physiques des élastomères.

Les élastomères de polyuréthane ont été choisis pour ce travail en raison de leur utilisation courante dans le domaine des propulsifs, des progrès faits relativement à la formulation d'élastomères polyuréthanes biodégradables ainsi que de leurs propriétés mécaniques en tant qu'élastomères.

1.3 Contenu du mémoire

Ce mémoire est divisé en 7 chapitres. Le premier et présent chapitre consiste en une introduction à la problématique étudiée. Le chapitre deux consiste en une revue de la littérature

relative aux concepts de polymères énergétiques, de synthèse d'élastomères polyuréthanes, de la caractérisation d'élastomères et du processus de biodégradation. Le troisième chapitre consiste en une présentation de la méthodologie expérimentale employée pour ce travail. Ce chapitre présente les étapes de synthèse des élastomères énergétiques et de leur caractérisation. Le chapitre suivant consiste en la présentation des résultats obtenus. Le chapitre suivant comporte la discussion des résultats présentés dans le chapitre précédent. Le dernier chapitre comporte une série de recommandations basées sur les résultats obtenus. Finalement, la bibliographie ainsi que les annexes suivent.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La revue de littérature présentée dans ce mémoire se concentre sur les élastomères polyuréthanes énergétiques et sur la biodégradabilité des élastomères de polyuréthane. Un bref résumé des problématiques environnementales au niveau des champs de tir est aussi présenté.

2.1 Contamination des sols par des propulsifs

La contamination des sols et des cours d'eau observée sur les champs de tir n'est pas un phénomène récent. Cette contamination découle entre autre d'une accumulation de propulsifs et d'explosifs non brûlés. En plus des imbrûlés laissés par des essais militaires, certains propulsifs seront aussi brûlés sur place afin d'en disposer de manière sécuritaire ce qui ajoute au nombre de résidus présents. De plus, ce type de scénario est courant dans les situations de combat afin de minimiser les risques associés au transport de propulsifs et explosifs non détonés (M. R. Walsh, Thiboutot, Walsh, & Ampleman, 2012). Cette manière de disposer des excès de matières énergétiques peut entraîner jusqu'à 20% de résidus non-réagis (Michael R. Walsh et al., 2010). Les composants responsables pour la plupart de la contamination des sols et des plans d'eau sont reliés aux résidus d'explosifs. Le RDX (figure 2.1), le HMX, le TNT et des perchlorates sont parmi les résidus causant le plus de contamination. Ce type de contamination peut entraîner la fermeture de champs d'entraînements ainsi que des coûts élevés de décontamination des sols (Clausen, Robb, Curry, & Korte, 2004).

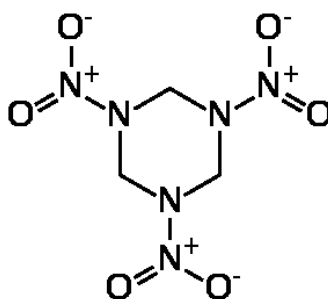


Figure 2.1: cyclotriméthylènetrinitramine (RDX)

Il est évident que la contamination des sols est un enjeu important touchant l'environnement, la santé des habitants près des champs de tir ainsi que l'économie en raison des coûts de décontamination encourus. Bien que moins problématiques, les liants énergétiques

présentement utilisés ne sont pas dégradables et des résidus de polymères peuvent aussi s'accumuler. Les liants présentement utilisés sont surtout des élastomères polyuréthanes à base de polyéthers. Ces derniers posent un problème moins pressant que la contamination découlant d'explosifs, mais les remplacer par des liants polymères plus environnementaux s'inscrit dans la même optique environnementale.

2.2 Élastomères

Un élastomère est un matériau qui peut se déformer de manière élastique même quand il subit de grandes déformations. L'élastomère reprendra sa forme d'origine une fois la force causant la déformation retirée. Les polymères qui sont considérés comme étant des élastomères possèdent de longues chaînes amorphes enchevêtrées possédant de faibles forces intermoléculaires qui peuvent être étirées dans la direction de la force appliquée sur l'élastomère. Une fois les forces retirées, les chaînes de polymère souples retourneront à leur état enchevêtré et l'élastomère reprendra sa forme initiale. Les élastomères peuvent être divisés en deux grandes catégories tout comme les autres polymères, les thermoplastiques et les thermodurcissables.

2.2.1 Polyuréthanes

Les premiers polyuréthanes furent synthétisés par Frederick Bayer en 1937. Ces derniers ont été formés à partir de toluène-diisocyanate et d'alcools dihydriques et connus sous le nom de Perlon U. L'intérêt pour les polyuréthanes a toutefois pris son essor en raison du besoin de remplacer le caoutchouc naturel en Allemagne, en particulier pendant la deuxième guerre mondiale (Clemiston, 2008).

Les polyuréthanes se retrouvent sous différentes formes : films, mousses, élastomères réticulés, thermoplastiques et fibres par exemple. Ces dernières se caractérisent toutes par la présence de liens uréthanes dans la structure du polymère. La structure du lien uréthane est présentée à la figure 2.2.

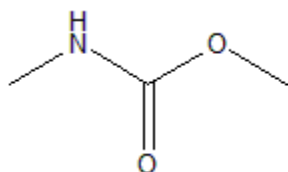


Figure 2.2: Lien uréthane

Un polymère thermoplastique se caractérise par le fait qu'il peut être chauffé afin d'en faire la mise en forme et ce plus d'une fois. Ce type de polyuréthane possède donc un intérêt du fait de sa recyclabilité. En contrepartie, la mise en forme initiale d'un polyuréthane thermodurcissable sera irréversible. Une tentative de mise en forme semblable à celles employées pour mettre en forme un polyuréthane thermoplastique entraînera une destruction irréversible d'une partie de la structure du polymère ou une destruction complète du polymère selon la température. Ces derniers ne peuvent donc être recyclés. Il est alors nécessaire de rechercher des alternatives afin d'envisager la synthèse d'un polyuréthane thermodurcissable qui n'aura que peu d'impact sur l'environnement. Un élastomère polyuréthane thermodurcissable se caractérise par la présence de longues chaînes flexibles provenant d'un polyol ainsi que de segments plus courts et plus rigides provenant d'isocyanates. Ce type de structure permet d'obtenir des propriétés mécaniques qui varient selon les matériaux employés pour la synthèse de l'élastomère. De plus, les propriétés dépendent de la séparation de phases entre les segments flexibles et les segments plus rigides dans l'élastomère (Agic & Bajsic, 2007). Les segments flexibles sont composés de longues chaînes de polymère alors que les segments rigides sont normalement composés de molécules de plus petite taille telles des isocyanates.

La méthode de synthèse d'élastomères polyuréthanes thermodurcissables typiques consiste à faire réagir des polyols avec des isocyanates. Selon le type d'isocyanate, de polyol et des propriétés désirées, des additifs tels des allongeurs de chaîne, des agents moussants ainsi que des catalyseurs peuvent être nécessaires. La gamme de matières premières pouvant être utilisée dans la fabrication d'élastomères polyuréthanes offre une bonne flexibilité au niveau des propriétés et applications de ceux-ci.

2.2.1.1 Synthèse d'élastomères polyuréthanes

Tel que précédemment mentionné, les liens uréthane d'un élastomère polyuréthane sont formés par la réaction entre un polyisocyanate (groupement fonctionnel NCO) et un polyol (groupement fonctionnel OH). Le nombre de groupements fonctionnels par molécule au sein des réactifs varie selon les propriétés désirées. Une réaction entre un diisocyanate et un diol donnera une chaîne linéaire, par conséquent, il est nécessaire d'employer soit un polyol et un diisocyanate ou un polyisocyanate et un diol afin d'obtenir un réseau réticulé tridimensionnel.

La cinétique de la réaction de formation de liens uréthanes est régie par la réactivité de l'isocyanate, le temps de réaction, la température, la viscosité du mélange réactif, le dosage des réactifs et la présence de catalyseurs et de solvants. La formulation de polyuréthanes et les mécanismes de réaction sont bien connus puisque les premiers développements remontent à la période précédant la deuxième guerre mondiale. La figure 2.3 présente la réaction de base de formation d'un lien uréthane avec un alcool.

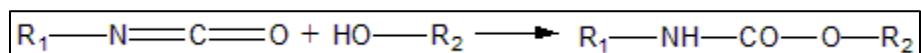


Figure 2.3: Réaction de formation d'un lien uréthane

Les isocyanates ont aussi tendance à réagir avec l'eau pour former du CO_2 et une amine. Le mécanisme de cette réaction est présenté à la figure 2.4 (Ionescu, 2005). Bien que l'eau puisse servir d'agent moussant lors de la formation de mousses polyuréthane, cette réaction est indésirable lors de la synthèse d'élastomères polyuréthanes. Le dégazage est une étape importante de la synthèse d'élastomères polyuréthanes et la formation de gaz lors de la réaction de réticulation peut entraîner la présence de bulles emprisonnées dans le produit final. Tout dépendamment des applications ou des tests à réaliser, ces bulles peuvent apporter des complications. Le niveau d'humidité des réactifs aura alors un impact sur le produit final. Il est donc nécessaire de sécher les produits préalablement à la formation d'élastomères et aussi de contrôler le niveau d'humidité de l'environnement où la réaction aura lieu.

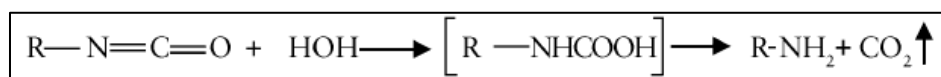


Figure 2.4: Réaction d'un isocyanate avec l'eau (Ionescu, 2005)

Un autre élément important de la synthèse de polyuréthane est l'utilisation de catalyseurs afin de faciliter la réaction de réticulation. Les catalyseurs employés pour la réaction des isocyanates avec des polyols ou de l'eau se divisent en deux familles : les catalyseurs organométalliques et les catalyseurs à base d'amine.

Les catalyseurs organométalliques ont pour avantage de permettre une réticulation plus rapide en accélérant la formation des liens uréthanes. Le dibutyltin dilaurate (DBTL), présenté à la figure 2.5, est l'un des catalyseurs organométalliques couramment employé lors de la synthèse de polyuréthanes (Król, 2008). Ce dernier est surtout employé pour la synthèse de polyuréthanes

avec des polyols puisqu'il favorise la réaction avec ceux-ci plutôt que la réaction avec l'eau. Même en présence de catalyseur, l'isocyanate réagira tout de même avec l'eau malgré la préférence pour la réaction avec les polyols.

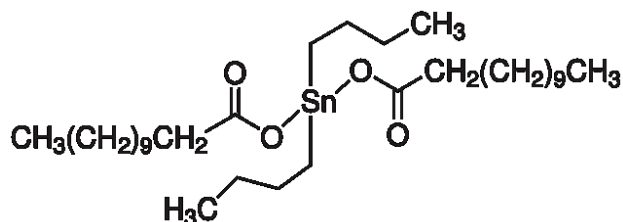


Figure 2.5: Dibutyltin dilaurate

Le DBTL présente toutefois un désavantage majeur. Si ce dernier n'est pas utilisé dans de bonnes proportions pour le polyuréthane voulu, il peut y avoir des problèmes au niveau de la surface du polymère ainsi que l'apparition d'agglomérats dans le polyuréthane (Frisch & Rumao, 1970). Il est donc important de respecter le dosage prescrit dans la fabrication d'élastomères utilisant ce catalyseur ou bien de déterminer quelles proportions de catalyseur sont acceptables et lesquelles ne le sont pas.

Il est possible de distinguer trois méthodes de synthèse d'élastomères polyuréthanes (Ionescu, 2005).

- Méthode du pré-polymère
- Méthode du quasi pré-polymère
- Méthode « one shot »

La méthode du pré-polymère consiste à faire réagir un polyol avec un diisocyanate à ratio NCO/OH de 1/1. Un pré-polymère avec des terminaisons NCO est alors formé. Le pré-polymère réagit ensuite avec un allongeur de chaîne afin de former un réseau réticulé de liens polyuréthanes.

La méthode du quasi pré-polymère est similaire à celle du pré-polymère, mais un excès d'isocyanate est employé. Le mélange est alors réticulé en employant des allongeurs de chaîne.

Finalement, la méthode « one shot » consiste à mélanger tous les réactifs ensemble et ensuite effectuer la réaction de réticulation afin de former un réseau tridimensionnel de liens uréthanes. Il est possible de mélanger des ingrédients ne réagissant pas ensemble préalablement à

l'ajout des derniers réactifs afin de limiter la complexité de l'opération de mélange. Par exemple, il est possible de mélanger des polyols avec un catalyseur avant l'ajout d'isocyanates. La réactivité des isocyanates varie selon la structure. Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques (Clemiston, 2008). Toutefois, les isocyanates aromatiques ne présentent aucun intérêt au niveau de la biodégradabilité. La plus faible réactivité des isocyanates aliphatiques nécessite l'ajout d'un catalyseur afin de favoriser la formation de liens uréthane. Comme certains isocyanates aliphatiques sont les seuls à présenter un attrait quant à la biodégradabilité, l'utilisation de catalyseurs est un mal nécessaire à la synthèse d'élastomères polyuréthanes biodégradables.

2.2.2 Élastomères énergétiques

Comme leur nom l'indique, certains élastomères présentent des propriétés énergétiques. Ces derniers sont souvent caractérisés par la présence de groupements comportant de l'azote tels les groupements nitro (NO_2) et azoture (N_3). L'intérêt des polymères énergétiques pour des applications dans le domaine des propulsifs est né du besoin de remplacer des polymères tels le polybutadiène hydroxy-téléchélique (PBHT) lorsque la décision a été prise d'employer des oxydants moins dommageables pour l'environnement, mais aussi moins performants tels le nitrate d'ammonium au lieu d'oxydants à base de perchlorates. Les élastomères à base de PBHT sont encore employés, mais les élastomères à base de PAG ont gagné en popularité du fait de meilleures propriétés énergétiques (Agrawal, 2005).

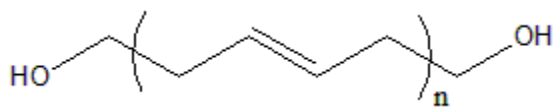


Figure 2.6: PBHT

La méthode la plus utilisée afin de former des élastomères énergétiques therm durcissables à partir de PAG ou autres polymères énergétiques consiste à les faire réagir avec des diisocyanates ou des triisocyanates (Colclough et al., 1994; Manu, Sekkar, Scariah, Varghese, & Mathew, 2008). Il existe toutefois d'autres méthodes permettant de former des élastomères énergétiques. Il est entre autre possible de former des élastomères comportant des liants triazoles à partir de PAG (Dubois, Desilets, Nadeau, & Gagnon, 2003; Keicher,

Kuglstatte, Eisele, Wetzel, & Krause, 2009). Ces dernières ne sont toutefois pas explorées dans ce mémoire, les polyuréthanes présentant le plus d'intérêt au niveau de la biodégradabilité.

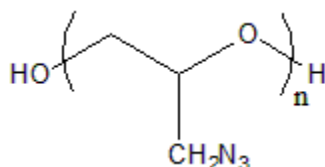


Figure 2.7: PAG

2.2.3 Propriétés des élastomères

L'une des propriétés importantes d'un polymère est la température de transition vitreuse (T_g). Cette dernière représente la température à laquelle un polymère passe de l'état vitreux à un état caoutchoutique. La T_g d'un polymère dépend grandement du type de polymère, par exemple, un élastomère possède une T_g très faible, alors qu'un polymère tel le poly(méthacrylate de méthyle) possède une T_g très élevée. La T_g des élastomères se situe sous la température ambiante et souvent en dessous du point de congélation de l'eau.

La T_g est une propriété importante pour les matériaux énergétiques. En effet, à des températures sous la T_g de ces derniers, il peut y avoir bris du matériau. Cela provoque un changement non contrôlé du taux de combustion. Dans des applications pour propulsifs, il peut en résulter une poussée inégale, une combustion trop rapide du propulsif ou tout simplement une défaillance dans certaines applications, comme celle des moteurs fusée selon les matériaux énergétiques employés dans la formulation du propulsif (Ho, 1997).

Les propriétés de contrainte-déformation d'un polymère permettent de caractériser le comportement mécanique de ce dernier (Odián, 2004). Différents types de polymères possèdent différentes propriétés mécaniques. Par exemple, un polymère rigide présente une résistance mécanique élevée, mais très peu de déformabilité. Un élastomère, en contrepartie, fait preuve d'une excellente déformabilité, mais au prix d'une résistance mécanique beaucoup plus faible. La figure 2.8 illustre le comportement de différents types de polymères en contrainte-déformation.

Il est aussi important de faire la distinction entre une déformation élastique et une déformation plastique. Une déformation élastique est réversible alors qu'une déformation plastique est irréversible. Un polymère rigide aura à la fois une déformation élastique et une

déformation plastique très faible. Un polymère souple présente des déformations plus prononcées, mais la zone de déformation plastique restera relativement restreinte. Un élastomère peut subir de grandes déformations élastiques comparativement aux deux types de polymères mentionnés précédemment. De plus, les élastomères polyuréthanes offrent en général de bonnes propriétés mécaniques comparativement à d'autres types d'élastomères.

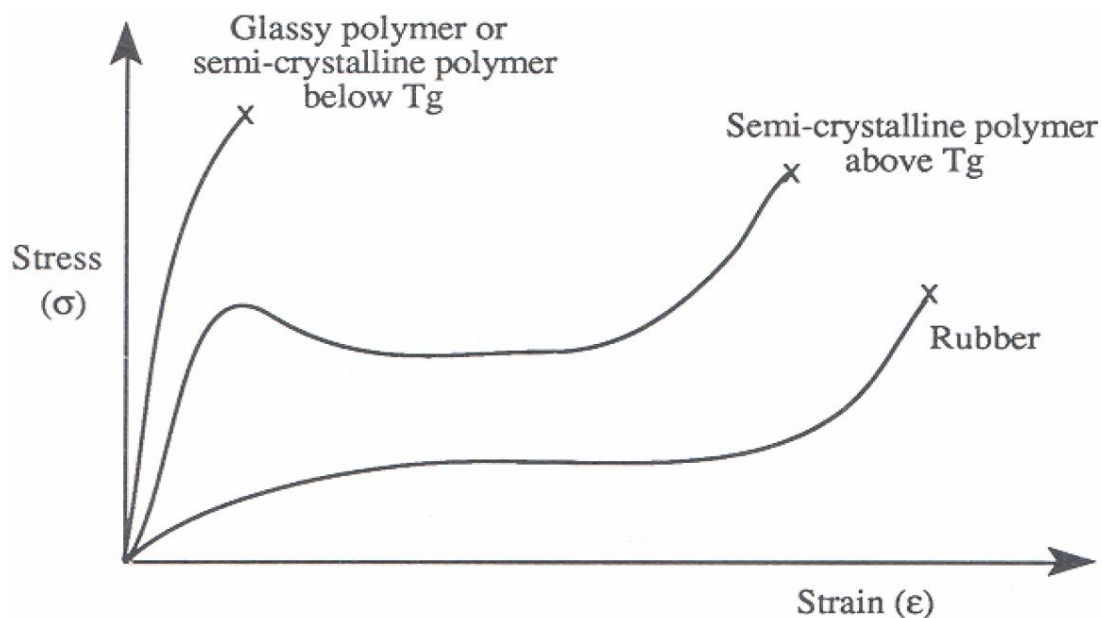


Figure 2.8: Comportement en contrainte-déformation de divers types de polymères (Painter & Coleman, 1997)

Le comportement d'un élastomère sous la T_g peut être caractérisé par la loi de Hooke où σ représente la contrainte, ϵ représente la déformation et E représente le module d'Young.

$$\sigma = \epsilon E \quad (1)$$

Toutefois à des températures plus élevées que la T_g , la composante visqueuse prend en importance par rapport à la composante élastique. Cela est dû à l'augmentation de la mobilité des chaînes de polymère (Odián, 2004). Dans ce type de situation, l'élastomère peut subir de grandes déformations.

Si la température est relativement près de la température de transition vitreuse, les deux composantes de déformation, élastique et visqueuse seront présentes de façon significative. Il devient alors nécessaire de pouvoir caractériser ces deux composantes. La composante élastique est représentée par le module de conservation (G') et la composante visqueuse est représentée par

le module de perte (G''). Ces modules peuvent être obtenus à l'aide de l'analyse mécanique dynamique (DMA). Le rapport des deux modules ($\tan\delta$) permet de déterminer quelle composante est dominante par rapport à l'autre. Ce rapport s'exprime comme suit :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (2)$$

La DMA est une technique qui soumet un échantillon de polymère à une déformation cyclique. Il est possible de faire varier la température lors d'analyses par DMA afin d'obtenir le comportement de l'échantillon sur une gamme de températures variées. Il est aussi possible d'obtenir la T_g du polymère à partir de ces analyses. Plusieurs méthodes de caractérisation de la température de transition vitreuse peuvent être considérées en DMA.

- Maximum de $\tan\delta$
- Maximum de G''
- Début de la pente de la courbe de G'

Selon la méthode employée pour déterminer la T_g , ainsi que les paramètres employés pour l'analyse par DMA, la valeur de cette dernière sera différente. La différence entre les T_g calculées peut atteindre 20°C à 30°C selon la méthode (Brandrup, Immergut, Grulke, Abe, & Bloch, 2005).

2.3 Polyols

Les polyols font partie intégrante de la formulation d'élastomères polyuréthanes, par conséquent, leurs propriétés ainsi que les méthodes de synthèse seront discutées dans ce chapitre.

2.3.1 Propriétés

Un polyol est un polymère comportant des groupements fonctionnels de type alcool. Les polyols employés lors de la synthèse d'élastomères polyuréthanes se divisent en deux groupes principaux, soit les polyéthers et les polyester. Les polyéthers sont caractérisés par des liaisons R_1-O-R_2 alors que les polyester se caractérisent par des liaisons $R_1-COO-R_2$.

Un polyol typiquement employé dans la synthèse d'élastomères polyuréthanes possède une masse moléculaire de 400 à 7000 Da. Le poids moléculaire du polyol contrôle la fréquence d'alternance entre les segments souples et segments rigides, le polyol formant les segments souples de l'élastomère (Clemiston, 2008). Plus le poids moléculaire est faible, plus la phase

rigide sera importante dans l'élastomère. Il est donc possible de contrôler en partie les propriétés mécaniques d'un élastomère en contrôlant le poids moléculaire du polyol employé.

Les polyéthers présentent une bonne résistance à l'hydrolyse et par conséquent, un attrait pour des applications où la dégradation d'un élastomère par hydrolyse n'est pas désirable. Par contre, un élastomère formé à partir d'un polyester sera susceptible à une dégradation par hydrolyse. Cette particularité confère aux élastomères polyuréthanes synthétisés à partir de polyesters une meilleure biodégradabilité (Dyckhoff & Pommer, 1987; Nakajima-Kambe, Shigeno-Akutsu, Nomura, Onuma, & Nakahara, 1999). En contrepartie, les polyesters offrent une meilleure résistance aux huiles vis-à-vis des élastomères à base de polyéthers.

Le nombre de groupements alcool varie selon la formulation de l'élastomère synthétisé, ce faisant, il est important de connaître le nombre de groupements alcools se trouvant dans le polyol afin de doser les réactifs de manière adéquate.

Différentes méthodes permettent de déterminer le nombre de groupements OH d'une molécule, certaines se basant sur des techniques de titration et d'autres se basant sur des techniques de spectrométrie. La norme ASTM-E222-10 prescrit une méthode de caractérisation du nombre de groupements hydroxyles par titration. La méthode B prescrite par cette norme consiste à effectuer une réaction d'acétylation (figure 2.9) avec de l'anhydride acétique puis à effectuer une titration de l'échantillon ainsi que d'un échantillon à vide. La réaction d'acétylation produit un acide pour chaque groupement alcool présent et l'acide peut ensuite être titré à l'aide d'hydroxyde de potassium afin de déterminer la quantité de groupements OH présents dans l'échantillon.

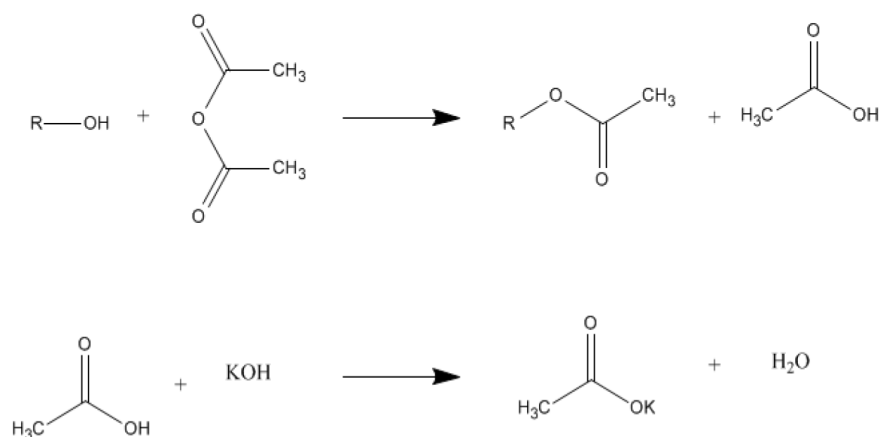


Figure 2.9: réaction d'acétylation

Le nombre OH exprimé en $\text{mg}_{(\text{KOH})}/\text{g}$ est calculé comme suit :

$$\text{Nombre OH} = \frac{(A - B)N_t \times 56.1}{W} \quad (3)$$

Où

- A : Volume de solution de KOH requise pour l'échantillon témoin (ml)
- B : Volume de solution de KOH requise pour l'échantillon à caractériser (ml)
- N_t : Concentration de la solution (g/ml)
- W : Masse de l'échantillon (g)
- 56.1 : Masse molaire du NaOH

Il est par la suite possible de calculer la masse équivalente (M_{eq}) ainsi que la fonctionnalité (f) du polyol à partir des équations 4 et 5. La fonctionnalité représente le nombre de groupements OH moyens par molécule de polyol. Un diol aura par exemple une fonctionnalité de 2 alors qu'un triol aura une fonctionnalité de 3 et ainsi de suite. Une fonctionnalité n'étant pas entière indique que le nombre de groupements n'est pas uniforme. Lors de réactions de polycondensation, certaines molécules auront des terminaisons provenant du deuxième réactif, par exemple un acide carboxylique, ce qui donne une fonctionnalité qui n'est pas un entier.

$$M_{EQ} = \frac{51600}{\text{Nombre OH}} \quad (4)$$

$$f = \frac{M_n}{M_{eq}} \quad (5)$$

D'autres normes permettent aussi d'évaluer la fonctionnalité des polyols telle la norme ASTM D4662-08 qui a été développée afin de déterminer la fonctionnalité de polyols employés pour la synthèse de polyuréthanes.

Il est aussi possible d'évaluer la fonctionnalité d'un polyol par spectrométrie IR et RMN (Sadeghi, Morshedian, & Barikani, 2003). Par exemple, il est possible de déterminer la concentration de groupements OH dans un échantillon en comparant les spectres des groupements OH de l'échantillon associé à du THF en utilisant une calibration OH/THF d'alcools primaires.

2.3.2 Synthèse de polyols

Carothers est considéré l'un des pionniers de la recherche sur les polyesters. Il fut le premier à étudier la synthèse de polyols (Carothers, 1929). Ses travaux portaient sur les réactions de polycondensation et ont jeté les bases de la recherche sur les réactions de polymérisation par étapes.

Deux méthodes sont principalement employées lors des réactions de polymérisation par étapes afin de synthétiser des polyesters :

- Polycondensation en utilisant des acides carboxyliques ou des dérivés tels les dichlorures de diacides.
- Transestérification

Un sommaire de certains chemins réactionnels employés lors de la polymérisation par étapes est présenté à la figure 2.10.

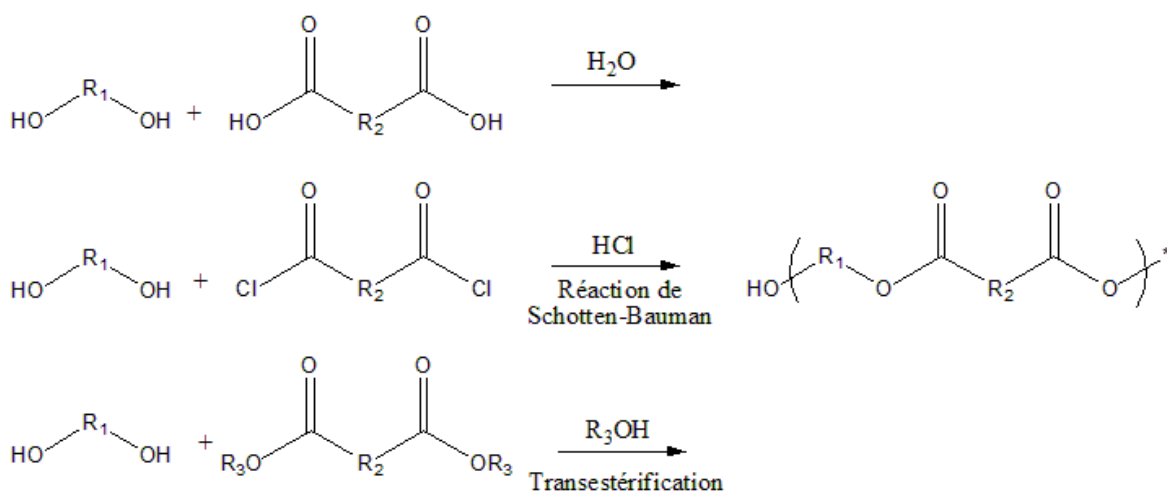


Figure 2.10: Réactions de polymérisation par étapes

Le degré de polymérisation (X_n) et la masse moléculaire d'un polymère synthétisé par polymérisation par étapes sont reliés à la conversion de la réaction (p).

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (6)$$

$$X_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - p} \quad (7)$$

N représente le nombre de groupements fonctionnels des monomères non-réagis, N_0 le nombre de groupements initialement présents, C et C_0 , les concentrations de groupements à un temps donné et initial. La conversion est elle-même reliée à la constante d'équilibre définissant la réaction. La masse moléculaire en nombre d'un polymère (M_n) peut être exprimée en fonction de son degré de polymérisation et de la masse d'un monomère (M_0).

$$M_n = X_n M_0 \quad (8)$$

La conversion est aussi fonction des constantes de réaction. Dans le cas de réactions de type polycondensation, il s'agit de réactions à l'équilibre. Par exemple, lors d'une réaction de polycondensation entre des acides carboxyliques et des dialcools, la constante d'équilibre (K) prend cette forme selon Flory et Schulz (Braun, Cherdron, Rehahn, Ritter, & Voit, 2005) :

$$K = \frac{pn_w}{(1-p)^2} \quad (9)$$

où n_w représente la fraction molaire d'eau. Après simplification et réarrangement, il est possible d'exprimer la conversion et le degré maximal de polymérisation P_n d'une réaction de polycondensation comme suit :

$$p \approx 1 - \sqrt{\frac{n_w}{K}} \quad (10)$$

$$P_n \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (11)$$

Les constantes d'équilibre de ce type de réaction ont généralement des valeurs comprises entre 1 et 10. Ce faisant, une fraction molaire d'eau très faible aura tout de même un impact marqué sur la masse moléculaire du produit final. Le même principe s'applique à d'autres types de réactions de polymérisation par étapes telles les réactions avec les dichlorures de diacide. Par conséquent, il est nécessaire de retirer eau, acide chlorhydrique (réaction de Schotten-Bauman) ou tout autre produit d'une réaction de polymérisation par étapes afin d'obtenir un polymère de masse moléculaire satisfaisante.

Les différents types de réactions de polycondensation présentent à la fois des avantages et des désavantages. Kricheldorf et al. ont étudié les polymères obtenus à partir de différents mécanismes de réaction (Kricheldorf, Gao, Buzin, & Schwarz, 2008).

Les réactions impliquant des acides carboxyliques nécessitent le retrait de l'eau, ce qui implique une température de réaction élevée. De plus, des catalyseurs sont nécessaires au bon déroulement de la réaction. Les réactions de transestérification requièrent elles aussi des catalyseurs et de hautes températures. Par contre, ces réactions produisent de l'eau et un alcool respectivement. Ces deux substances posent peu de risques lors de leur manipulation. Malheureusement, la conversion lors de ce type de réaction et la masse moléculaire des polymères obtenus est assez faible.

Les réactions avec les dichlorures de diacides peuvent se produire sous des conditions de réaction plus douces. Ces réactions peuvent s'effectuer à température ambiante. En contrepartie, ce type de réaction présente deux désavantages ne pouvant être négligés : les dichlorures de diacides sont dispendieux et la réaction de polymérisation par étape produit de l'acide chlorhydrique. Cet acide doit être neutralisé, avec de la pyridine par exemple, afin de promouvoir le bon déroulement de la réaction. La neutralisation de l'acide entraînera la formation d'un sel, ce qui complique la purification des produits après réaction. Les dichlorures de diacides sont aussi susceptibles de réagir avec l'eau, même à l'état de traces, les solvants employés lors de la polymérisation doivent alors être dépourvus d'humidité.

Les conclusions de Kricheldorf et al. (Kricheldorf et al., 2008) sont les suivantes : la polymérisation par étapes employant des dichlorures de diacides présente un attrait en laboratoire. En effet, les masses moléculaires obtenues sont relativement élevées comparativement aux autres mécanismes de réactions mentionnés. De plus, la réaction peut s'effectuer à température ambiante, ce qui facilite grandement les manipulations en laboratoire. En contrepartie, les étapes de purification nécessiteront le retrait des sels formés lors de la neutralisation de l'acide. Ce type de réaction n'est toutefois pas désirable à l'échelle industrielle en raison du coût des dichlorures de diacides et du besoin de solvants secs, ce qui ajouterait aussi des coûts de séchage. Un exemple de dialcools avec des dichlorures de diacides est montré à la figure 2.11.

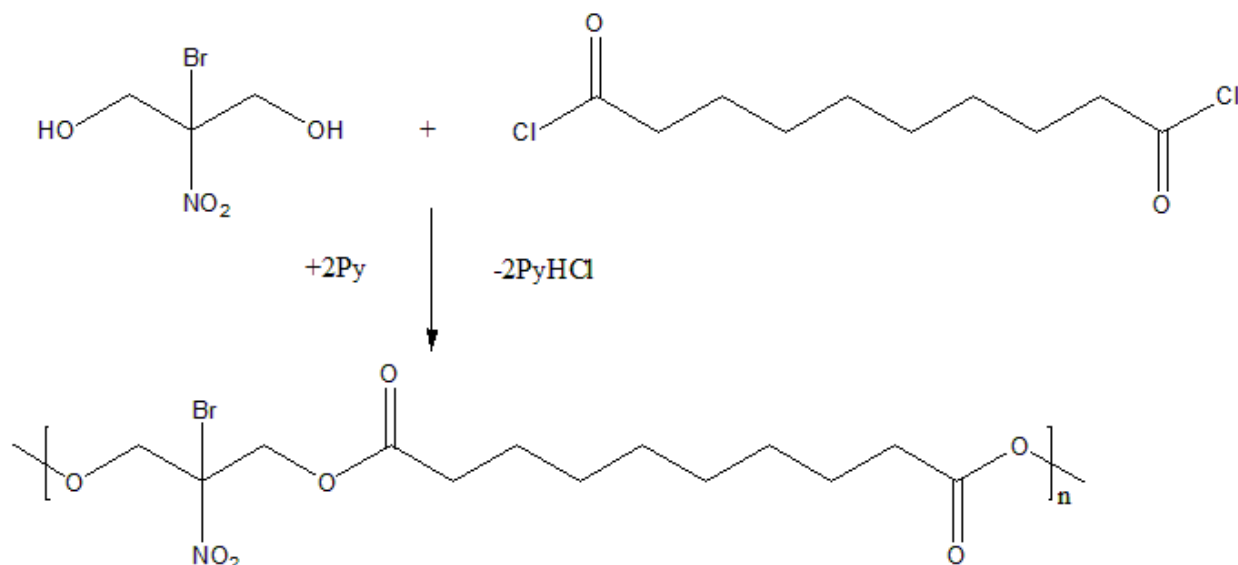
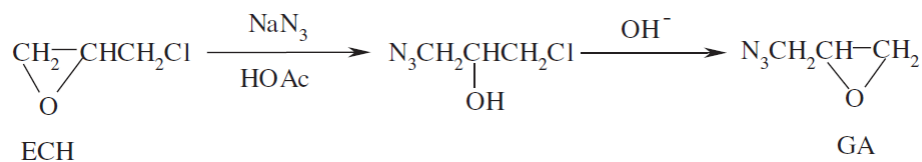


Figure 2.11: Réaction entre le BNPD et le chlorure de sébacoyle

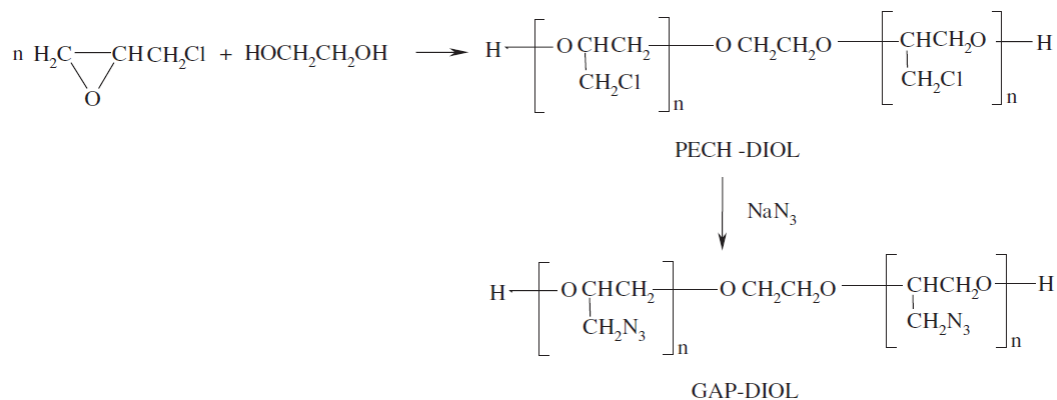
2.3.3 Ajout de groupements énergétiques

Un groupement énergétique est un groupement fonctionnel qui libère une grande quantité d'énergie lors d'une réaction de combustion. Un matériau énergétique comporte des groupements énergétiques tels les azotures (N_3), les groupements nitros (NO_2) et les groupements nitramines (NNO_2). Plusieurs polyols comportant des groupements énergétiques sont disponibles commercialement. Le plus répandu étant le PAG, mais le poly(BAMO) et le poly(AMMO) sont d'autres exemples de polyols énergétiques contenant des groupements azoture ayant attirés l'attention de chercheurs (Gaur, Lochab, Choudhary, & Varma, 2003). Cette section se concentre sur l'addition de groupements azoture, l'ajout de groupements nitros n'est pas inclus dans la discussion.

Il est possible de synthétiser des polyols contenant des groupements azotures de deux manières différentes. La première consiste à ajouter les groupements azotures à un réactif halogéné qui servira à former le polymère réactif ou à employer un réactif déjà azoturé. L'autre méthode consiste à synthétiser et à ajouter les groupements azotures par la suite. Dans les deux cas, il est nécessaire d'ajouter des groupements azotures à un réactif ou au produit afin d'obtenir un polyol énergétique. Les figures 2.12 et 2.13 illustrent ces deux méthodes de production pour la synthèse de PAG.



Scheme 1. Synthesis of GA.



Scheme 2. Preparation of GAP-diol.

Figure 2.12: Synthèse de PAG-diol à partir de monomères azoturés (Gaur et al., 2003)

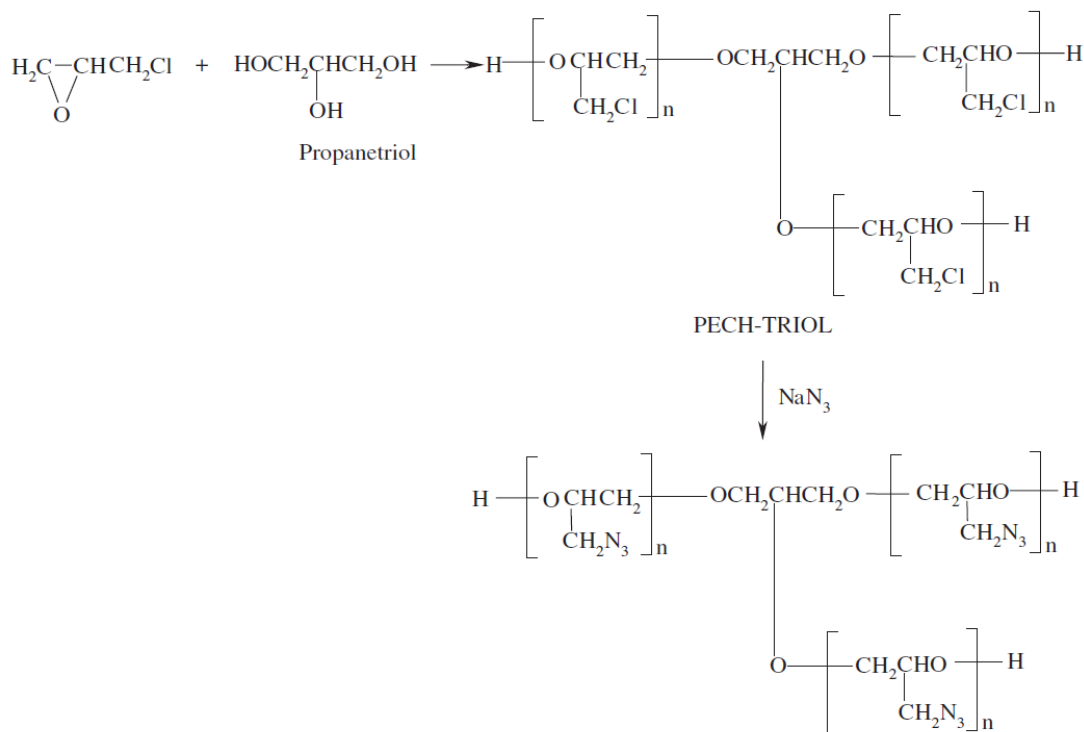


Figure 2.13: Synthèse de PAG-triol par azoturation d'un polyol (Gaur et al., 2003)

L'ajout de groupements azotures peut se faire par substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2). Il est possible de substituer des halogènes tel le chlore pour des azotures selon une procédure établie par Frankel pour la production de PAG (Frankel & Flanagan, 1980). La méthode consiste à substituer les atomes de chlore présents dans le PECH par des azotures provenant d'azoture de sodium (NaN_3) dans du DMSO maintenu à une température légèrement supérieure à la température ambiante. De plus, la substitution d'autres halogènes, tel le brome, par des azotures a aussi été effectuée avec succès (Athar, Borah, Mukundan, Sarwade, & Asthana, 2002). Par conséquent, il est possible de créer des structures variées de polymères énergétiques en employant des polymères contenant des halogènes rattachés au squelette du polymère.

L'ajout de groupements énergétiques aura aussi un impact sur les propriétés du polyol. Le changement le plus important affecte les propriétés énergétiques ajoutées au polyol. L'énergie libérée lors de la décomposition de groupements azotures provient de la dégradation des $C-N_3$ en $C-N$ et N_2 . Ce mécanisme ne nécessite pas d'oxygène, mais la température de décomposition des groupements azotures se situant autour des $200^\circ C$ doit être atteinte afin d'initier la réaction. De plus, lors de la combustion d'un polyol azoturé, le reste du polyol réagit avec l'oxygène.

Les propriétés mécaniques du polyol changent elles aussi avec l'azoturation du polyol. En effet, les groupements azotures augmentent l'encombrement stérique, ce qui réduit la flexibilité de la chaîne du polymère-polyol. De plus, les groupements azotures augmentent le volume interstitiel ce qui facilite le mouvement moléculaire d'un polyol azoturé comparativement à un polyol halogéné (Stacer & Husband, 1991). L'encombrement stérique des groupements azotures comparativement à celui des groupements CH_2Cl est présenté à la figure 2.14.

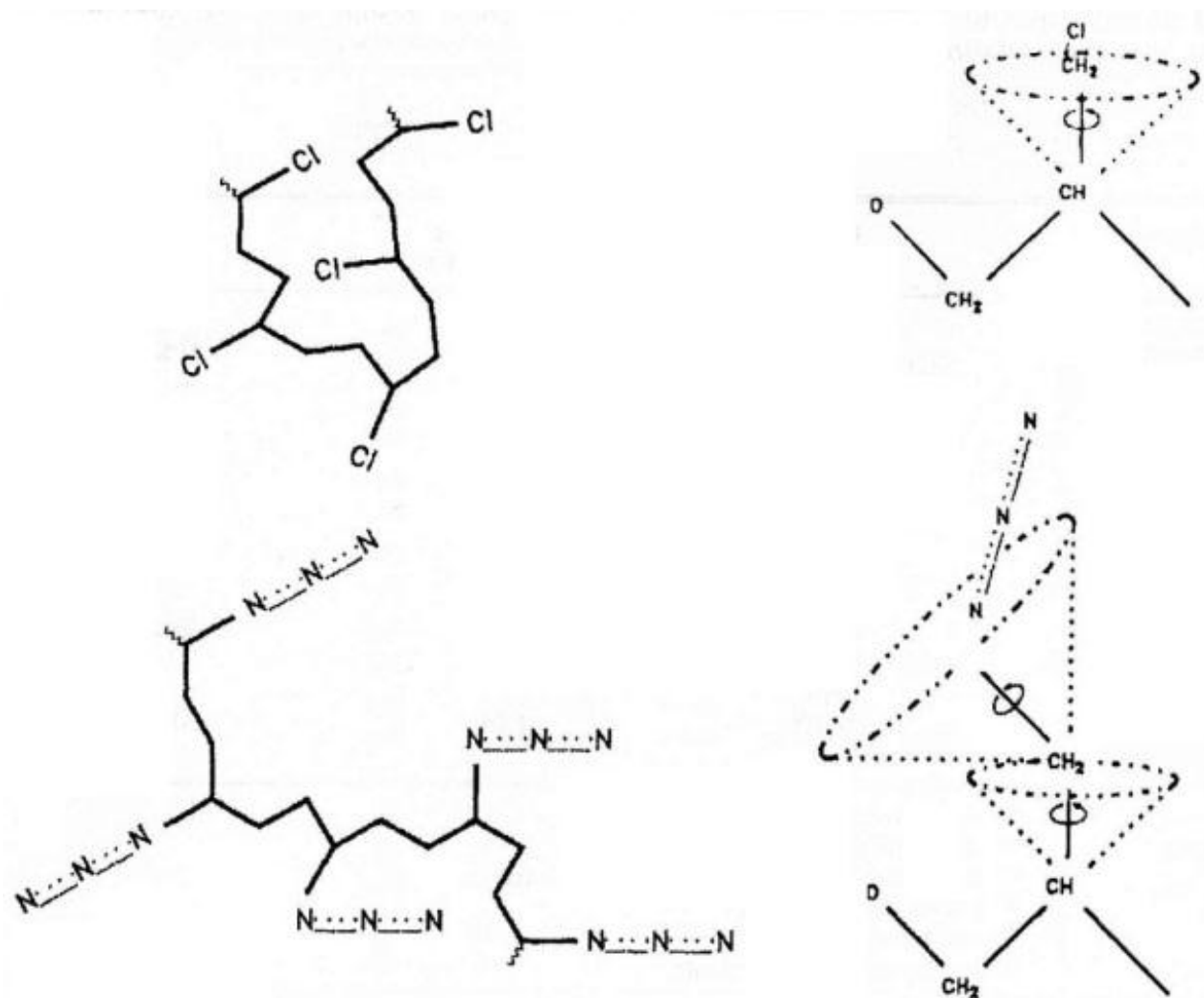


Figure 2.14: Encombrement stérique du PECH et du PAG (Stacer & Husband, 1991)

2.4 Matières biodégradables

Le concept de biodégradabilité n'est pas clairement défini dans la littérature. Il est donc important de commencer par définir les concepts de dégradable et non-dégradable avant d'en venir à définir le concept de ce qu'est une matière biodégradable.

En ce qui concerne les matériaux polymères, la définition de ce qui est dégradable et de ce qui est non-dégradable ne peut être fixée à une valeur unique pour tout type de polymère. En effet, tout polymère tend éventuellement à se dégrader. Il est donc important de définir une limite de temps. Gopferich a proposé une définition de dégradable et de non-dégradable. Il est, entre autre, possible de définir la biodégradabilité en fonction de la durée de vie d'un produit qui a été

adoptée par Cossu (C Cossu, 2009) et qui est aussi adoptée pour ce travail, c'est-à-dire : le temps de dégradation doit être inférieur ou équivalent à celui de l'application (Gopferich, 1996). Un matériau dégradé se caractérise par une dégradation lors de son utilisation ou rapidement après utilisation. Un polymère non dégradé est donc défini comme étant un matériau qui prendra beaucoup de temps à se dégrader après utilisation.

Un matériau dit dégradé n'est pas pour autant biodégradable. Le terme dégradé indique seulement un matériau qui se dégrade, mais ne fournit aucune information sur le mode de dégradation du matériau. Certains aspects clés de la biodégradabilité peuvent être définis comme suit (Bastioli, 2005) :

- Les matériaux manufacturés pour être biodégradables doivent faire référence à une méthode d'élimination spécifique. Ces méthodes peuvent inclure le compostage, le traitement des eaux usées ou la dénitrification par exemple;
- Le taux de dégradation relié à la méthode d'élimination doit permettre de contrôler l'accumulation du matériau;
- Les produits de fin de vie générés par la biodégradation du matériau doivent être du dioxyde de carbone, de l'eau et des minéraux. Les produits intermédiaires doivent inclure de la biomasse et des matières humiques;
- Le matériau doit se biodégrader de façon sécuritaire et sans impact négatif sur l'utilisation ou le procédé d'élimination du matériau;

Selon cette définition de biodégradabilité, toute matière considérée comme compostable est par définition biodégradable. Par conséquent, les tests de dégradation dans du compost en conditions aérobiques sont une méthode valide d'évaluation de la biodégradabilité. Cependant, il ne s'agit pas de la seule méthode permettant de déterminer la biodégradabilité d'un polymère. Par conséquent, plusieurs normes ont été établies quant aux différentes méthodes employées afin de tester la biodégradabilité de divers matériaux en fonction du milieu de dégradation employé (Pagga, 1997).

2.4.1 Mécanismes de dégradation

Afin de synthétiser un polymère biodégradable, il est utile de comprendre les mécanismes de qui régissent la biodégradation de ceux-ci. La dégradation peut être divisée en deux mécanismes différents, présentés à la figure 2.15: premièrement, la dégradation non biologique. Cette dégradation correspond à la perte d'oligomères et de monomères due entre autre à l'hydrolyse des liens esters ou autres mécanismes similaires n'impliquant aucun microorganisme. L'hydrolyse par exemple peut se produire dans l'entièreté du polymère si ce dernier absorbe de l'eau. Il est important de noter que les monomères et oligomères peuvent être dégradés à nouveau ou métabolisés par des microorganismes.

Le deuxième mécanisme est la dégradation biologique. Ce mécanisme regroupe la dégradation à partir d'enzymes et autres produits provenant d'organismes biologiques ainsi que la dégradation par des microorganismes. En raison de la taille des chaînes de polymère, une dégradation se produira à l'extérieur du microorganisme jusqu'à production d'oligomères qui pourront être métabolisés par les microorganismes présents. Ces oligomères peuvent être métabolisés en biomasse ou bien minéralisés.

L'érosion est une partie intégrante du mécanisme de dégradation. L'érosion peut être définie comme étant la perte de monomères et d'oligomères. Deux types d'érosion peuvent être observés, l'érosion de surface et l'érosion de volume. L'érosion de surface est caractérisée par un changement dans la taille du polymère, la surface se dégrade progressivement et la taille de l'échantillon diminue avec le temps. L'érosion de volume a lieu dans tout le volume du polymère et aucun changement de taille du polymère ne sera observé lors des premières étapes de dégradation (Gopferich, 1996).

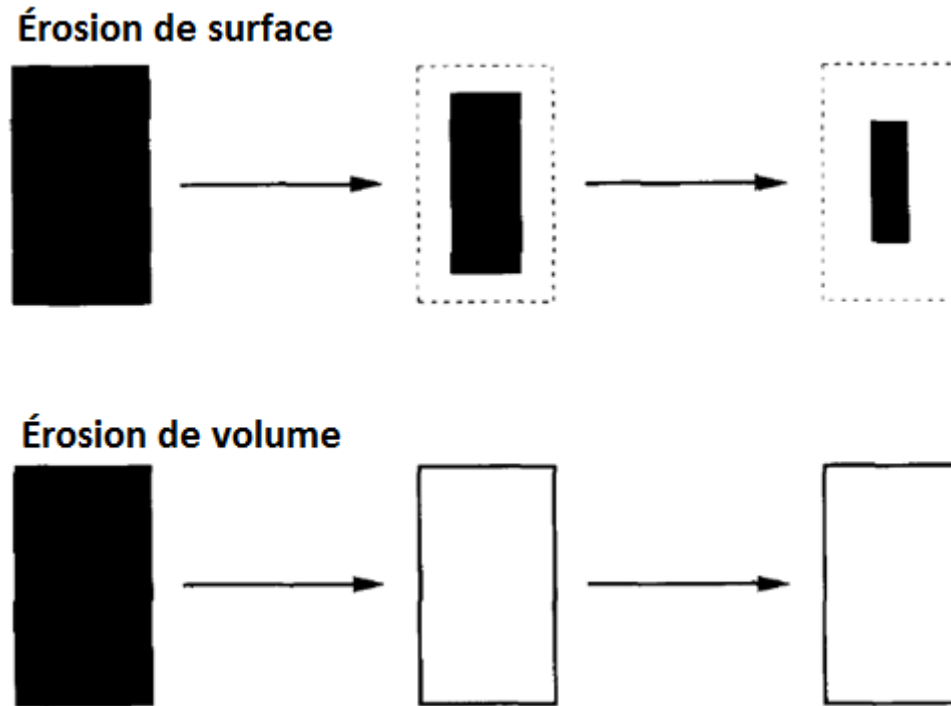
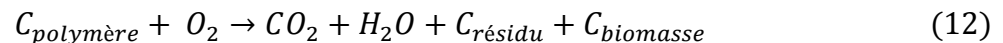


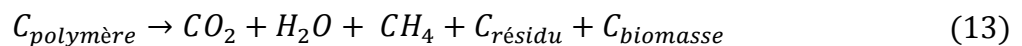
Figure 2.15: Types d'érosion, adapté de Gopfried (Gopferich, 1996)

L'érosion joue un rôle important dans la biodégradation des polymères puisque les produits de l'érosion peuvent être assimilés par des microorganismes dans le cas de polymères biodégradables. L'érosion est donc considérée comme étant une partie intégrale du procédé de biodégradation. Cependant, les produits résultant de l'érosion doivent être métabolisables par des microorganismes pour que cette dernière soit considérée comme l'une des étapes du mécanisme de biodégradation.

L'autre mécanisme de dégradation important est la dégradation des produits d'érosion ainsi que du polymère lui-même par des microorganismes. Cette dégradation peut se produire en milieux aérobie ou anaérobie. La dégradation aérobie consiste en la dégradation des produits de l'érosion et potentiellement du polymère aussi en présence d'oxygène.



La dégradation anaérobie quant à elle consiste en la dégradation en absence d'oxygène.



Ce type de mécanisme est facilité lorsque les produits d'érosion sont solubles dans l'eau. Des produits solubles pénétreront plus facilement dans les microorganismes que des produits non solubles dans l'eau. Toutefois des produits insolubles peuvent aussi être dégradés par des microorganismes jusqu'à minéralisation du substrat.

2.4.2 Paramètres influençant la dégradation

Plusieurs paramètres influencent la biodégradation des polymères. Parmi ceux-ci se retrouvent la température, le taux d'humidité, le pH et la capacité de rétention d'eau du polymère.

2.4.2.1 Température

La biodégradation des polymères nécessite des réactions chimiques : l'hydrolyse ainsi que les réactions enzymatiques résultant de la présence de microorganismes. Étant donné que la température a un impact sur la cinétique des réactions chimiques, il est naturel que cette dernière ait aussi un impact sur la vitesse de dégradation. Des essais effectués avec du PLA ont démontré que la vitesse de dégradation augmentait avec la température (Li & McCarthy, 1999; Weir, Buchanan, Orr, Farrar, & Dickson, 2004).

2.4.2.2 Influence du pH

Le pH aura lui aussi une influence sur la biodégradabilité en raison de l'impact de ce dernier sur les réactions d'hydrolyse. Il est aussi important de noter que des valeurs de pH trop élevées ou trop basses auront aussi un impact sur la flore microbienne présente dans le milieu de dégradation choisi.

Un pH acide ou basique accélère les réactions d'hydrolyse des liens esters (Ivanova et al., 1997) : les mécanismes d'hydrolyse sont montrés à la figure 2.16. Une hydrolyse plus rapide implique une plus grande biodisponibilité des oligomères facilement assimilables par des microorganismes.

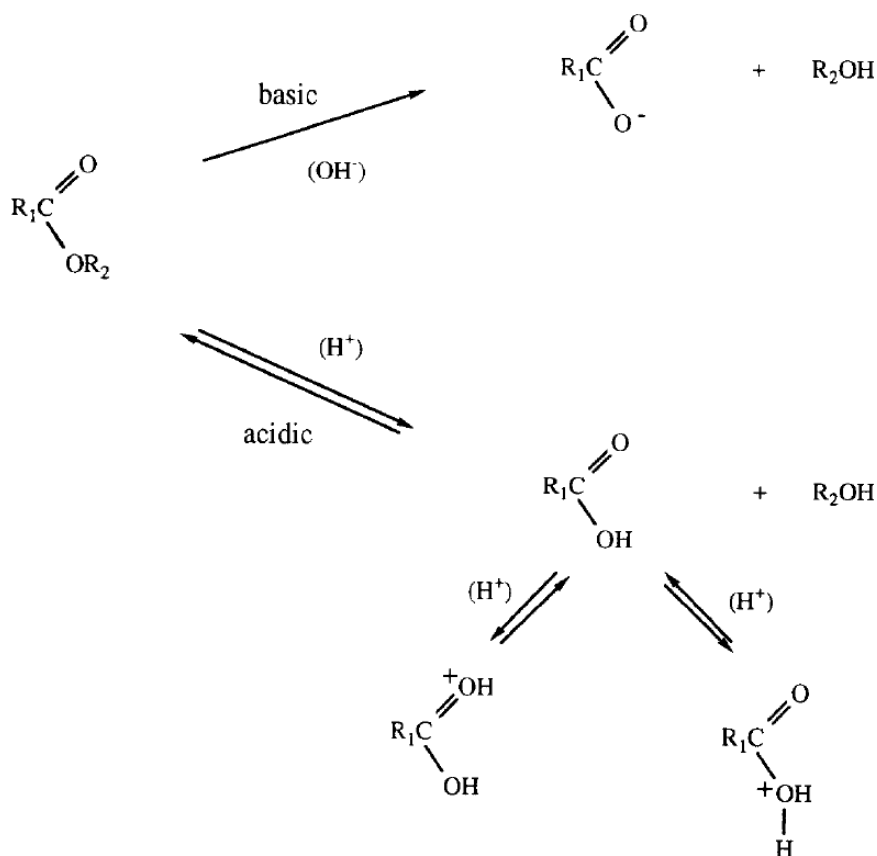


Figure 2.16: Hydrolyse en milieux acide et basique (Ivanova et al., 1997)

Cependant, les réactions d'hydrolyse ne sont qu'une partie du mécanisme de biodégradation. Il est alors nécessaire de prendre en considération les effets que le pH peut avoir en milieu biotique. Des travaux sur la dégradation du PLA ont par ailleurs démontré que la dégradation est plus lente en milieu acide. Les dégradations à pH 3.7 et 7.4 ont été comparées (Li & McCarthy, 1999). Le pH a entre autre eu un effet sur l'absorption d'eau des échantillons de PLA. Bien que la réaction d'hydrolyse soit favorisée par un milieu acide, l'absorption d'eau est défavorisée à faible pH. Par conséquent, la quantité réduite d'eau à l'intérieur du polymère ralentit la dégradation de ce dernier.

2.4.2.3 Absorption d'eau

Étant donné l'importance de l'hydrolyse pour la biodégradation, il est normal que la capacité d'absorber l'eau d'un polymère ait un impact sur la biodégradabilité de ce dernier. Plus la capacité d'absorber l'eau d'un polymère est grande, plus ce dernier est sujet à des réactions d'hydrolyse. Ces réactions pourront prendre place non seulement à la surface du polymère, mais

aussi à l'intérieur. Les propriétés hydrophiles d'un polymère sont donc aussi d'une grande importance pour la biodégradabilité de ce dernier en milieu humide.

2.4.2.4 Milieu de dégradation

Le milieu où aura lieu la dégradation a aussi un impact sur la vitesse de dégradation d'un polymère. Ce travail s'inscrit dans la problématique de fin de vie de matériaux énergétiques. Ces derniers se retrouvent normalement dans les sols. Par conséquent, seulement la dégradation dans un sol et dans le compost sera abordée.

La dissémination de polymères dans le sol peut être intentionnelle (compostage) ou bien être le résultat de l'utilisation de polymères (dépôts de rejets et de résidus). La méthode de dissémination ainsi que le type de sol auront évidemment un impact sur la dégradation du polymère. En plus des facteurs déjà mentionnés dans la section précédente, d'autres facteurs auront un impact sur la dégradation de polymères dans un sol, tels le pH du sol et la température. Toutefois, des facteurs supplémentaires s'ajoutent lors de la dégradation en sol. La capacité de rétention d'eau du sol affectera la fréquence des réactions d'hydrolyse et l'érosion du polymère puisque la quantité d'eau disponible pour la réaction d'hydrolyse dépend de cette propriété. Il existe aussi plusieurs types de sols comportant des propriétés qui varient grandement et certaines ne peuvent être contrôlées, telle la température extérieure, le niveau de précipitations, etc. (Bastioli, 2005). Un autre paramètre important à considérer est la flore microbienne présente dans le sol. Celle-ci varie aussi avec la composition du sol. Lors d'essais de biodégradabilité en sols, il est donc important de choisir le milieu où auront lieu les essais avec soin. Un résumé des facteurs influant la dégradation dans un sol est présenté à la figure 2.17.

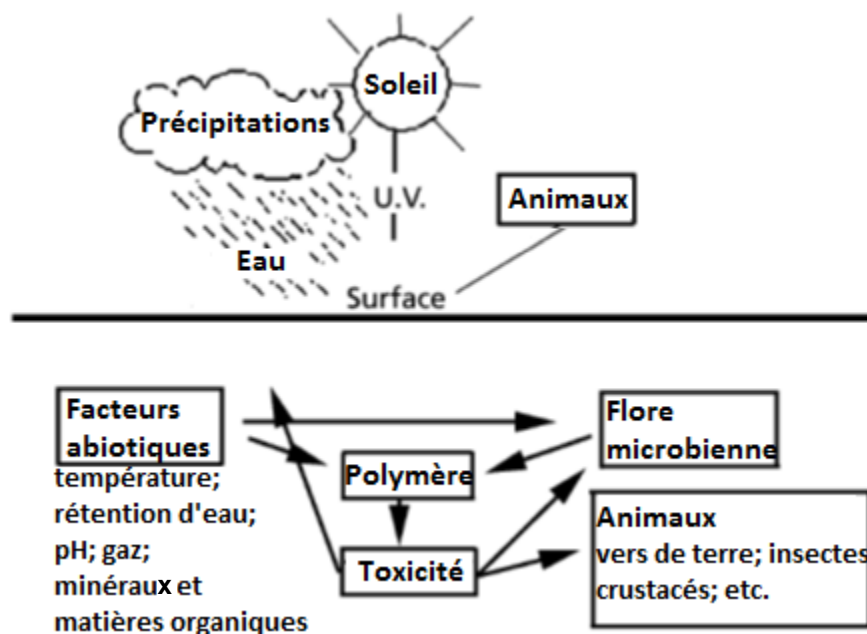


Figure 2.17: Paramètres influençant la dégradation dans un sol, adapté de Bastioli (Bastioli, 2005)

En contrepartie, les essais de biodégradabilité dans le compost en laboratoire offrent un environnement mieux contrôlé. La température et la quantité d'eau dans le compost peuvent être contrôlées avec précision comparativement aux essais de dégradation dans le sol. Des travaux effectués sur des polyesters ont démontré que la dégradation dans le compost était plus rapide que directement dans l'environnement dans un sol (Witt, Muller, & Deckwer, 1995). Sous cette optique, les essais dans le compost présentent un attrait lors d'évaluations préliminaires de la biodégradabilité des polymères. Le milieu est plus facilement contrôlé et la dégradation se trouve accélérée selon les conditions. Bien que non représentatif de la vitesse de dégradation dans l'environnement, ce type d'essai permet au moins de déterminer si un polymère est biodégradable. De plus, des normes ASTM et ISO telles les normes ASTM D-5988 et ASTM D5338-11 permettent d'effectuer des tests de biodégradabilité standardisés. La comparaison entre la biodégradabilité de divers polymères et des travaux précédemment effectués s'en trouve facilitée.

2.4.3 Caractérisation de la biodégradabilité

Une fois le type d'essai de biodégradabilité choisi, il est important de caractériser la biodégradabilité du polymère. Il existe plusieurs méthodes de caractérisation de la

biodégradabilité des polymères. Étant donné la gamme de facteurs affectant la biodégradabilité, plusieurs approches permettent de mesurer la biodégradabilité de polymères (Bastioli, 2005):

- Monitoring de la croissance microbienne;
- Monitoring de l'épuisement des substrats;
- Monitoring des produits de réaction;
- Monitoring des changements des propriétés du substrat;

Une première méthode courante consiste à évaluer la perte de poids. En effet, si un échantillon se dégrade, une partie de ce dernier se retrouvera dans le milieu de dégradation. La perte de poids permet de caractériser cette perte de monomères et d'oligomères.

L'extraction par soxhlet permet de caractériser la fraction soluble d'un polymère. Cette technique a déjà été employée afin de mesurer la durée de vie de propulsifs (Dubois & Perreault, 2002). Lors de la dégradation d'élastomères thermodurcissables, les liens formant le réseau réticulé tridimensionnel se dégradent. Par conséquent, la fraction soluble augmente et le changement de cette dernière permet de caractériser la biodégradabilité d'un polymère (Cossu, Heuzey, Lussier, & Dubois, 2011).

Un changement dans les propriétés mécaniques accompagne la dégradation des polymères. Il est donc possible de caractériser la biodégradabilité des polymères en suivant l'évolution des propriétés mécaniques de ces derniers à différents temps de dégradation, en autant que la géométrie de l'échantillon continue de permettre ce type de tests (Shinoda et al., 2003).

Un changement dans la composition du polymère résulte aussi de la dégradation de ce dernier. En effet, lors de réaction d'hydrolyse et du clivage d'autres liens par des microorganismes, la composition chimique du polymère change. Ce changement peut se manifester dans le nombre de groupements fonctionnels par rapport à des groupements se dégradant peu tels les liens C-C et C-H ou bien en l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels résultant des réactions chimiques et biologiques ayant lieu lors de la biodégradation du polymère.

Les méthodes de caractérisation sont choisies en fonction des types de tests de biodégradabilité effectués. Certains types de tests sont plus facilement applicables en laboratoire alors que d'autres types de tests permettent de caractériser la biodégradabilité des polymères tant

dans l'environnement qu'en laboratoire. Le choix des méthodes de caractérisation peut aussi être influencé par des travaux précédemment effectués pour des fins de comparaison.

2.4.4 Biodégradabilité d'élastomères polyuréthanes

Deux composants principaux sont nécessaires à la fabrication d'un élastomère polyuréthane biodégradable. Ces deux composants sont les mêmes que ceux employés pour la synthèse de base d'un polyuréthane, c'est-à-dire un polyol et un isocyanate. Cependant, le polyol et l'isocyanate doivent être biodégradables. Plusieurs élastomères polyuréthanes biodégradables ont été synthétisés avec succès, ces derniers se composent surtout de polyesters et de copoly(ether/ester), employés en tant que polyols, et d'isocyanates aliphatiques (Liu, Tian, Ding, Shi, & Zhang, 2005; Younes, Bravo-Grimaldo, & Amsden, 2004). Les isocyanates faits à partir d'acides aminés présentent un intérêt particulier pour la synthèse de polyuréthanes biodégradables. Plusieurs acides aminés tels que la glycine et l'alanine ont fait l'objet d'études pour être employés en tant qu'isocyanates pour la formation de polyuréthanes dégradables (Hettrich & Becker, 1997). Toutefois, ce sont les isocyanates à base de lysine, ethyl-ester L-lysine diisocyanate (LDI) et ethyl-ester L-lysine triisocyanate (LTI) par exemple, qui ont reçu le plus d'attention et ont été employés avec différents polyols biodégradables tels le polycaprolactone (Guelcher et al., 2008; He et al., 2012; Kyowa, 2002; Takahara et al., 2005).

Des matériaux énergétiques à base de LDI ont été synthétisés avec succès. Ces derniers emploient un mélange de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et d'un copolymère poly(ether/ester) énergétique en tant que polyol. Ce type de matériau énergétique a démontré ses propriétés quant au niveau de sa biodégradabilité, mais la présence de PCL, un polyol à la fois biodégradable (Goldberg, 1995) et non-énergétique contribue à la bonne biodégradabilité des élastomères, mais limite les propriétés énergétiques de ces derniers (Cossu, 2009).

2.5 Planification expérimentale

La méthodologie choisie est basée sur celle utilisée par Cossu (Cossu, 2009) et est présentée au chapitre 3. Les matériaux utilisés pour la synthèse des élastomères sont aussi basés sur les résultats obtenus par Cossu ainsi que selon la littérature consultée.

Afin d'obtenir des résultats comparables aux travaux précédemment réalisés par Cossu, le chlorure de sébacoyl a été choisi en tant que dichlorure de diacide. De plus ce dichlorure de

diacide était disponible au laboratoire lors du démarrage des expériences. Pour des raisons similaires, le polyépichlorohydrine a été choisi comme l'un des dialcools pour la synthèse de pré-polymères. L'utilisation du PECH permet aussi une meilleure comparaison avec les résultats des essais de biodégradabilité précédemment obtenus (Cossu et al., 2011). Le produit de l'azoturation du PECH donne du PAG qui présente un intérêt au niveau des propriétés énergétiques.

Étant donné que le pré-polymère résultant de la synthèse du PECH et du chlorure de sébacoyl est un copoly(éther/ester), la synthèse de polyesters énergétiques présente aussi un intérêt, les liens éthers n'étant pas biodégradables. Par conséquent, deux autres dialcools ont été choisis afin de synthétiser des pré-polymères énergétiques. Le pré-polymère synthétisé à partir du 3-chloro-1,2-propanediol peut facilement être azoturé en raison de la présence des groupements CH_2Cl et le produit obtenu a une structure similaire à celle du PAG, mais avec des liens esters plutôt que des liens éthers. Le 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol, quant à lui, possède des groupements nitros ce qui augmente le contenu énergétique du pré-polymère azoturé et permet l'étude de l'effet des groupements nitros sur la vitesse de biodégradation.

Le choix de l'isocyanate s'est porté sur le LTI tout d'abord en raison de la littérature consultée. En effet, il existe peu d'isocyanates biodégradables commercialement disponibles et parmi ces derniers, le LDI et le LTI sont ceux les plus rencontrés dans la revue de littérature présentée dans ce mémoire. De plus, lors de ses travaux Cossu a utilisé le L-lysine diisocyanate ce qui nécessite un mélange de polymères à terminaisons alcools ayant une fonctionnalité supérieure à deux afin d'obtenir un réseau réticulé tridimensionnel. Le PAG-triol et le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) ont été envisagés afin d'être mélangés avec un polymère-diol énergétique et employés avec le LDI. Cependant, le PAG est un polyéther et par conséquent ne possède pas de propriétés intéressantes au niveau de la biodégradabilité. Le PCL a été utilisé avec succès dans la fabrication de liants énergétiques biodégradables (Cossu, 2009), cependant ce dernier n'étant pas énergétique, les propriétés énergétiques de l'élastomère seraient échangées pour la biodégradabilité. Le LTI étant un isocyanate ayant une fonctionnalité supérieure à deux, ce dernier ne nécessite pas un mélange de polymère ayant une fonctionnalité supérieure à deux et les pré-polymères énergétiques peuvent être utilisés directement.

Finalement, l'azoture de sodium a été choisi pour les réactions d'azoturation puisque la procédure d'azoturation prescrite par Frankel (Frankel & Flanagan, 1980) offre un bon taux de conversion.

2.6 Objectifs de recherche

En fonction de la littérature consultée et du choix des matériaux, il est possible de définir plusieurs objectifs spécifiques aux travaux de recherche :

- Synthèse de pré-polymères azoturés à partir du chlorure de sébacoyl et des dialcools choisis;
- Caractérisation des pré-polymères azoturés;
- Synthèse d'élastomères polyuréthanes azoturés en utilisant le LTI et les pré-polymères azoturés;
- Caractérisation des propriétés énergétiques et de la biodégradabilité des élastomères azoturés;

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

Les matériaux ainsi que leurs propriétés utilisés lors des synthèses des pré-polymères sont présentés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1: Propriétés des matériaux utilisés lors des synthèses

| Réactif | M (g/mol) | ρ (g/ml) |
|----------------------|-----------|---------------|
| Chlorure de sébacoyl | 239 | 1.121 |
| PECH | 625 | 1.31 |
| CPD | 110 | 1.322 |
| BNPD | 200 | - |
| LTI | 257 | - |

Le polyépichlorohydrine (PECH), 625 g/mol, procuré chez 3M a été purifié dans du tétrahydrofurane avec du charbon actif afin d'en retirer les impuretés puis utilisé sans autre traitement. Le charbon activé, le chlorure de sébacoyl (SC) et la pyridine (Py) ont été achetés chez Sigma Aldrich Co., Canada et employés tels que reçus pour les réactions de synthèses. Le dichlorométhane de grade ACS a été acheté chez Laboratoires Mat., Canada et de Fischer Scientific, Canada.

En ce qui a trait aux réactifs utilisés pour la synthèse des élastomères, l'éthyl ester L-lysine triisocyanate a été acheté chez Infine Chemical Co. Ltd., Chine et utilisé sans modification préalables. Le catalyseur employé, du dibutyltin dilaurate (DBTL) a été acheté de Sigma Aldrich Co., Canada et dilué dans du dichlorométhane à 0.1 M.

Le compost choisi pour les tests de biodégradabilité a été acheté chez Fafard, Canada. Le compost composé de fumier, mousse de sphaigne, coquillages concassés et algues a été uniformisé à l'aide d'un mortier et pilon puis tamisé afin d'en retirer toutes impuretés telles que

les morceaux de bois, les roches et autres grosses particules. Les propriétés du compost tamisées sont présentées à l'annexe 4.

3.1.1 Polyépichlorohydrine

Le polyépichlorohydrine est un polyéther résultant de la polymérisation par ouverture de cycle de l'épichlorohydrine. Ce polymère est un précurseur du polyazoture de glycidyle et est commercialement disponible en diverses masses moléculaires (Sigma-Aldrich Co., 3M), par conséquent, la synthèse de ce dernier en laboratoire n'a pas été effectuée. La structure du PECH est montrée à la figure 3.1.

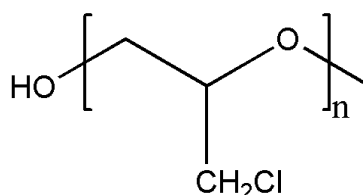


Figure 3.1: PECH

3.1.2 Éthyl-Ester-Lysine triisocyanate

Le LTI est un isocyanate dont la structure peut être considérée comme étant un dérivé d'acide aminé, plus particulièrement la L-Lysine. Ce dernier peut être synthétisé à partir d'une molécule ayant la structure désirée comportant des groupements amines réagissant avec du phosgène afin de former les groupements isocyanates. Le produit est ensuite purifié afin d'obtenir l'isocyanate ayant une pureté approchant les 100% (Kyowa, 2002).

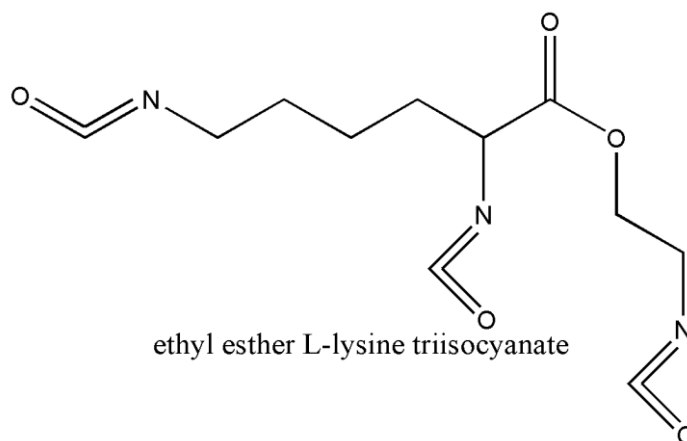


Figure 3.2: LTI

3.1.3 Autres réactifs employés lors des synthèses

Les structures des autres réactifs utilisés lors des synthèses des pré-polymères sont présentées à la figure 3.3.

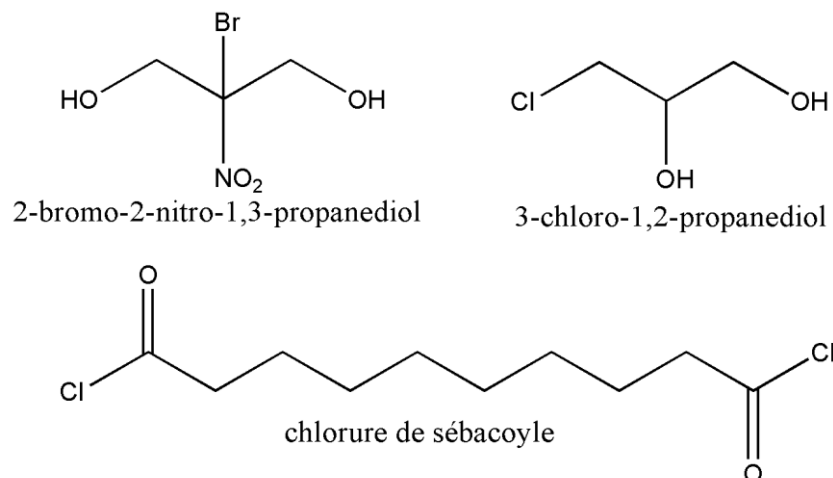


Figure 3.3: Autres réactifs

3.2 Synthèse des pré-polymères

3.2.1 Purification du polyépichlorohydrine

Le PECH a été séché pendant 24h dans un four sous vide afin de le déshumidifier. Une fois déshumidifié, il a été dissouts dans du THF de grade analytique puis du charbon actif a été ajouté à la solution. Le mélange a été porté à ébullition puis agité pendant 5 minutes afin d'absorber les impuretés contenues dans le polyépichlorohydrine. Le mélange a été filtré puis le THF a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le PECH a de nouveau été placé au four sous vide afin de le sécher pendant 24h.

3.2.2 Polycondensation

Les dialcools, soit du PECH (figure 3.1), du 3-chloro-1,2-propanediol ou du 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol, et la pyridine ont été dissouts en proportions molaires 1:2,5 dans du dichlorométhane à l'intérieur d'un réacteur agité en verre de 1L avec un couvercle à quatre cols sous atmosphère d'argon, la figure 3.4 présente le montage utilisé. Le réacteur était maintenu à une température d'environ 20°C grâce à un bain de glace. Du chlorure de sébacoyde, en quantité

équimolaire au dialcool a été ajouté goutte à goutte afin de contrôler l'augmentation de température dans le réacteur. Il était nécessaire de contrôler la température afin que cette dernière ne dépasse pas 35°C en raison de la nature exothermique de la synthèse (Kricheldorf et al., 2008). Une fois l'ajout de chlorure de sébacoyl terminé, le bain de glace a été retiré et la réaction s'est poursuivie pendant 24 h dans le cas de la polyépichlorohydrine et pendant 40 h pour les autres dialcools. Un barreau magnétique est suffisant pour la synthèse de petites quantités, environ 25 g de pré-polymère, mais un agitateur plus puissant est nécessaire pour de plus grandes quantités en raison de la présence du sel résultant de la neutralisation de l'acide produit par la réaction. Une fois le temps de réaction écoulé, les produits ont été lavés avec du méthanol froid une fois, puis trois fois avec de l'eau distillée afin d'enlever toute trace de pyridine et de réactifs n'ayant pas réagis lors de la synthèse. La solution contenant le polymère a par la suite été séchée avec du MgSO_4 et filtrée. Finalement, le polymère dissouts dans le dichlorométhane a été récupéré à l'aide d'un évaporateur rotatif Yamato RE540 et placé sous vide à une température de 35°C. Le polymère a ensuite été placé sous vide au four pendant 24h à une température de 50°C afin de retirer toutes traces additionnelles de solvant. Les synthèses ont été effectuées avec de petites quantités afin de faciliter la purification du polymère obtenu.

Les conditions de réactions sont résumées dans le tableau 3.2, le montage employé peut être observé à la figure 3.4 avec et sans le bain de glace et la figure 3.5 présente les mécanismes de réaction pour deux des trois synthèses.



Figure 3.4: Montage des réactions de synthèse

Tableau 3.2 : Paramètres des réactions de synthèse

| Dialcool | SC:Dialcool (mol:mol) | T (°C) | Temps (h) |
|----------|-----------------------|--------|-----------|
| PECH | 1:1 | 20 | 24 |
| CPD | 1:1 | 20 | 40 |
| Bronopol | 1:1 | 20 | 40 |

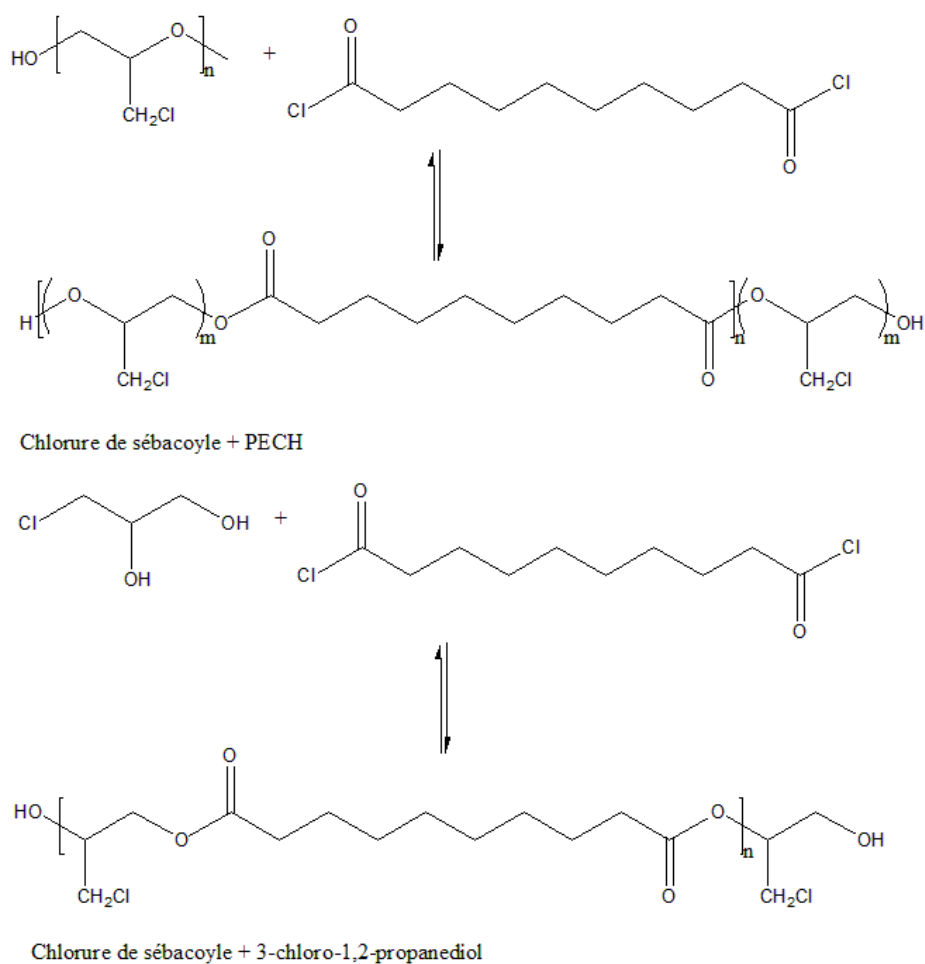


Figure 3.5: Schémas de quelques réactions de synthèse

3.2.2.1 Azoturation des pré-polymères

Quatre-vingt-dix grammes de chaque pré-polymères ont été dissouts dans 1.5 L de DMSO afin de procéder à l'azoturation de ces derniers. La dissolution a été effectuée dans un réacteur Buchi polyclave en verre de 2L (figure 3.6) où la réaction a eu lieu. La température dans le réacteur a été portée à 80°C afin de permettre une bonne dissolution du pré-polymère ainsi qu'une température adéquate au bon déroulement de la réaction. Le réacteur a de plus été placé sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute réaction indésirable. Une fois la température de 80°C atteinte et le polymère dissouts, l'azoture de sodium a été ajouté dans le réacteur et la réaction s'est poursuivie pendant 24 h. Le mélange réactionnel a par la suite été lavé avec de l'eau afin de retirer toute trace de NaN_3 . Une fois toute trace retirée, du dichlorométhane a été ajouté afin de dissoudre le polymère azoturé. La phase organique a été récupérée, séchée avec du MgSO_4 puis filtrée. Le dichlorométhane a été évaporé et le polymère placé sous vide au four à 35°C pendant 24h afin d'en retirer toute trace de solvant.



Figure 3.6: Montage des réactions d'azoturation

3.3 Caractérisation des pré-polymères

La chromatographie par exclusion stérique a été choisie afin de déterminer les masses moléculaires des pré-polymères. Les tests ont été effectués à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction *Waters 2414* et de deux colonnes HSP gel HR MB-M (6.0x150 mm). Le THF a été utilisé en tant que phase mobile à un débit de 0.5 ml/min. L'appareil a été calibré à l'aide de standards de polystyrènes monodisperses. Les échantillons ont été dissouts à 1.8 g/l dans du THF de grade HPLC et le volume d'injection a été fixé à 1 μ l. La gamme d'application de la calibration qui a été employée est de 2000 g/mol à 150 000 g/mol.

La structure des pré-polymères a été caractérisée par ATR-FTIR avant et après azoturation. Les tests ont été effectués sur un spectromètre Perkins-Elmer Spectrum 65 entre 600 et 4000 cm^{-1} , 64 balayages ont été pris et moyennés par le logiciel d'acquisition des données. Un balayage à vide a été préalablement effectué et a été soustrait lors du balayage des échantillons en tant que ligne de base.

Des analyses RMN-H et RMN- ^{13}C ont été effectuées sur les structures azoturées et non azoturées à l'aide d'un Bruker Avance II 700 MHz. Le CdCl_3 a été employé comme solvant.

Des tests de DSC ont été effectués à l'aide d'une DSC Q1000 de TA Instruments à un taux de chauffe de 2°C/min de 35 à 300°C afin d'évaluer l'énergie de dégradation des liens azotures. Du PAG-polyol a aussi été analysé afin d'obtenir une base de comparaison du contenu énergétique des pré-polymères.

La fonctionnalité des pré-polymères a été évaluée par réaction d'acétylation. 15 g d'anhydride acétique ont été dissouts dans 35 ml de pyridine. Environ 2 g de pré-polymères ont été dissouts dans de la pyridine chaude. Une fois les solutions refroidies, la solution d'acétylation a été ajoutée. Des échantillons de pyridine et de solution d'acétylation ont été employés en tant que valeurs de référence.

Une fois les échantillons refroidis, quelques gouttes de phénolphtaléine ont été ajoutées puis les échantillons ont été titrés en ajoutant une solution de KOH goutte à goutte jusqu'à ce qu'il y ait un changement de couleur au violet.

3.4 Synthèse des élastomères polyuréthanes

Deux structures d'élastomères polyuréthanes ont été synthétisées avec les pré-polymères. Le LTI a été utilisé comme isocyanate puisque ce dernier ne nécessite pas l'ajout d'un autre polymère ayant une fonctionnalité supérieure à deux pour obtenir un réseau tridimensionnel. Tous les réactifs ont été séchés avant utilisation étant donné que l'eau réagit avec les isocyanates pour former du CO_2 .

Premièrement, le pré-polymère a été mélangé avec la solution de catalyseur puis le mélange a été dégazé au four sous vide à 60°C afin d'éliminer les bulles captées lors du brassage. Par la suite, le LTI a été ajouté au mélange puis le mélange dégazé de nouveau. Le mélange a été versé dans des moules pour former des échantillons de 61 mm x 13 mm x 3 mm puis placé au four pendant 24 h à 70°C afin que la réaction de réticulation forme un élastomère solide. Les élastomères ont été synthétisés en utilisant les ratios suivants : ratio NCO:OH de 1,4:1; DBTL (0.1M) 0.15% mol. Le ratio NCO:OH a tout d'abord été fixé à 1,3 puis testé en synthétisant de petites quantités d'élastomères afin de confirmer qu'il y avait réticulation suffisante. Ce dernier a été augmenté à 1,4 en raison de la réticulation non satisfaisante obtenue pour des ratios plus faibles. Le ratio NCO:OH est calculé à partir de la masse moléculaire des réactifs et de leur fonctionnalité. L'avancement de la réaction a été vérifié après 24 h, les élastomères ont été retirés si ces derniers étaient réticulés. Si le degré de réticulation atteint était insatisfaisant, le mélange réactif était remis au four pendant 24 h puis l'avancement de la réaction vérifié à nouveau.

Tableau 3.3: Paramètres des réactions de réticulation

| Polyol | CPD | PECH |
|------------------------|---|---|
| NCO:OH | 1.4 | 1.4 |
| Catalyseur | DBTL (0.1 M) 0.15% | DBTL (0.1 M) 0.15% |
| Conditions de réaction | Dégazage à 60°C et cuisson à 70°C pendant 48h | Dégazage à 60°C et cuisson à 70°C pendant 24h |

3.5 Caractérisation des élastomères polyuréthanes

Les analyses de DMA ont été effectuées en utilisant un DMA-2980 de TA Instruments en mode cantilever double. Les échantillons ont préalablement été refroidis dans l'appareil avec de l'azote liquide. Une fois les échantillons durcis, ces derniers ont été fermement fixés pour effectuer les analyses. Les essais ont été réalisés de -75°C à 35°C à un taux d'augmentation de la température de 2°C/min.

Les analyses DSC ont été effectuées en utilisant un TA Instruments DSC Q1000 à un taux de chauffe de 2°C par minute de 35°C à 300°C afin de déterminer l'énergie de décomposition des groupements énergétiques. Des analyses ont aussi été effectuées entre -100°C à 35°C afin d'évaluer la Tg des élastomères à un taux de balayage de 5°C/min.

La capacité d'absorption d'eau a été mesurée en immergeant les échantillons dans de l'eau désionisée pendant 24 h. La capacité d'absorption a été mesurée comme suit :

$$\text{Absorption d'eau} = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100\% \quad (14)$$

M_1 est le poids initial de l'échantillon et M_2 est le poids de l'échantillon après 24 h passées dans l'eau désionisée à température ambiante.

3.5.1 Analyses FTIR

Des analyses FTIR ont été effectuées sur les échantillons non dégradés en ATR et photoacoustique (PAS). La méthode et l'instrumentation employées pour l'ATR sont les mêmes que pour les échantillons de pré-polymères. Les tests de photoacoustique ont été effectués à RDDC Valcartier sur un spectromètre Biorad, modèle Excalibur Series FTS 3000 avec un détecteur MTEC Model 200. Les analyses ont été effectuées à 5kHz, 0,32 cm/s, un gain de 8 et une résolution de 4 cm⁻¹. Un total de 256 balayages a été effectué pour chaque échantillon. Le détecteur photoacoustique était purgé par de l'hélium à un débit de 5 ml/min et la chambre où le détecteur se trouvait était purgée avec de l'air duquel l'eau et le CO₂ avaient été retirés.

Des analyses ATR-FTIR ont aussi été effectuées en utilisant la même procédure que lors de la caractérisation des pré-polymères afin de comparer ces derniers aux analyses FTIR-PAS en raison de la quantité de bruit présent dans les spectres des analyses photoacoustiques.

3.5.2 Analyses par bombe calorimétrique

Les analyses par bombe calorimétrique ont été effectuées en employant une chambre de combustion Parr modèle 1108 sous atmosphère d'oxygène pur. La température initiale du bain d'eau était de 20°C et le facteur de correction associé est de $10\,482\text{ J/K} \pm 174\text{ J/K}$. La température a été mesurée avec un thermomètre au mercure gradué aux 0,2°C.

3.6 Caractérisation de la biodégradabilité

Les tests de biodégradabilité ont été effectués en suivant un protocole initialement développé pour le PLA. Ce protocole est basé sur les normes ASTM D5998-03 et D5338-11 et présenté à l'annexe 3. Le protocole a été ajusté en fonction d'essais précédents effectués sur des échantillons de polyuréthane similaires (Cossu, 2009; Weir et al., 2004). Par conséquent, les essais se sont déroulés dans un milieu comprenant une flore bactérienne contrairement à ce qui est prescrit dans le protocole pour le PLA. Il a été supposé qu'une dégradation significative n'aurait lieu qu'en présence d'une flore bactérienne et en conditions humides.

3.6.1 Préparation du compost

Il est nécessaire de préparer le compost avant d'effectuer les essais de dégradation. La procédure suivie a été établie à l'École Polytechnique de Montréal pour des tests de dégradation sur des polylactides. Elle consiste à tamiser le compost afin d'en retirer tous matériaux inertes puis à uniformiser la taille des particules en utilisant un mortier et pilon. Tous les lots de compost tamisé et uniformisé sont ensuite mélangés afin d'obtenir un compost uniforme pour tous les différents essais de biodégradabilité effectués.

3.6.1.1 Capacité de rétention d'eau

La capacité maximale de rétention d'eau a été mesurée selon un protocole développé par Leduc pour le CIRAIG (Leduc, 2002). La capacité de rétention d'eau du compost a été calculée de la manière suivante :

$$CRC_{ss} = \frac{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_1)}{(P_3 - P_1)} \quad (15)$$

Où P_1 est le poids de la coupelle d'aluminium, P_2 est le poids de l'échantillon humide et P_3 le poids de l'échantillon séché.

3.6.1.2 Humidité initiale du compost

L'humidité initiale du compost a été évaluée de la même manière que la capacité de rétention d'eau du compost, c'est-à-dire mesurer le poids du compost humide, le sécher au four à 105°C pendant 24 h et mesurer le poids du compost sec. En utilisant ces données, il est possible d'obtenir la quantité initiale d'eau en grammes d'eau par grammes de compost.

3.6.1.3 Préparation des bacs de compostage

Huit bacs de compostage ont été préparés chacun étant prévu pour contenir deux triplicatas d'échantillons. Les bacs ont été remplis de manière à ce qu'un minimum de 4 cm de compost se retrouve sous et sur les échantillons. Les échantillons ont été placés dans les bacs de compostage pour des temps allant de 5 à 20 jours. Le contenu en eau des bacs a été mesuré à intervalles de deux jours et maintenu à 60% de la capacité de rétention d'eau du compost. La température de l'incubateur a été réglée à 55°C ce qui correspond aux conditions reportées dans la littérature (Barone & Arikan, 2007; Leinsky, Fritz, & Braun, 2005). Les temps de dégradation choisis sont de 5, 10, 15 et 20 jours.

3.7 Évaluation de la biodégradabilité

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des échantillons. Les échantillons ont été prélevés aux temps mentionnés précédemment, lavés puis séchés afin de faire la pesée après dégradation.

Toutefois, les échantillons ayant une propension à se lier au compost en se dégradant, d'autres tests sont nécessaires. Par conséquent, les échantillons dégradés ont aussi été caractérisés par FTIR en utilisant les mêmes paramètres que pour les élastomères avant dégradation.

Finalement, une extraction par soxhlet a été effectuée sur les échantillons afin de déterminer le taux de réticulation des échantillons avant et après dégradation. Les extractions se sont déroulées pendant 24 h avec du dichlorométhane employé comme solvant. Le montage

employé pour les extractions consistait en deux soxhlets et condenseurs reliés à des ballons de 500 ml contenant le solvant. Le montage expérimental est montré à la figure 3.7.



Figure 3.7: Montage des soxhlets

CHAPITRE 4 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des différentes analyses effectuées. La discussion relative à l'interprétation des résultats est présentée dans le chapitre suivant. Dans la section qui suit, les termes azotés et énergétiques sont tous deux employés afin de désigner les matériaux comportant des groupements azotés. Ces matériaux sont énergétiques du fait de la présence de ces groupements.

4.1 Synthèse des pré-polymères

Afin d'obtenir des quantités suffisantes de chaque pré-polymère, plusieurs réactions de synthèse ont été effectuées puis les produits ont été mélangés ensemble afin d'obtenir un mélange homogène de chaque pré-polymère. Les structures des pré-polymères obtenus sont présentées aux figures 4.1 et 4.2. Les caractéristiques de chaque mélange sont présentées aux tableaux 4.1 et 4.2.

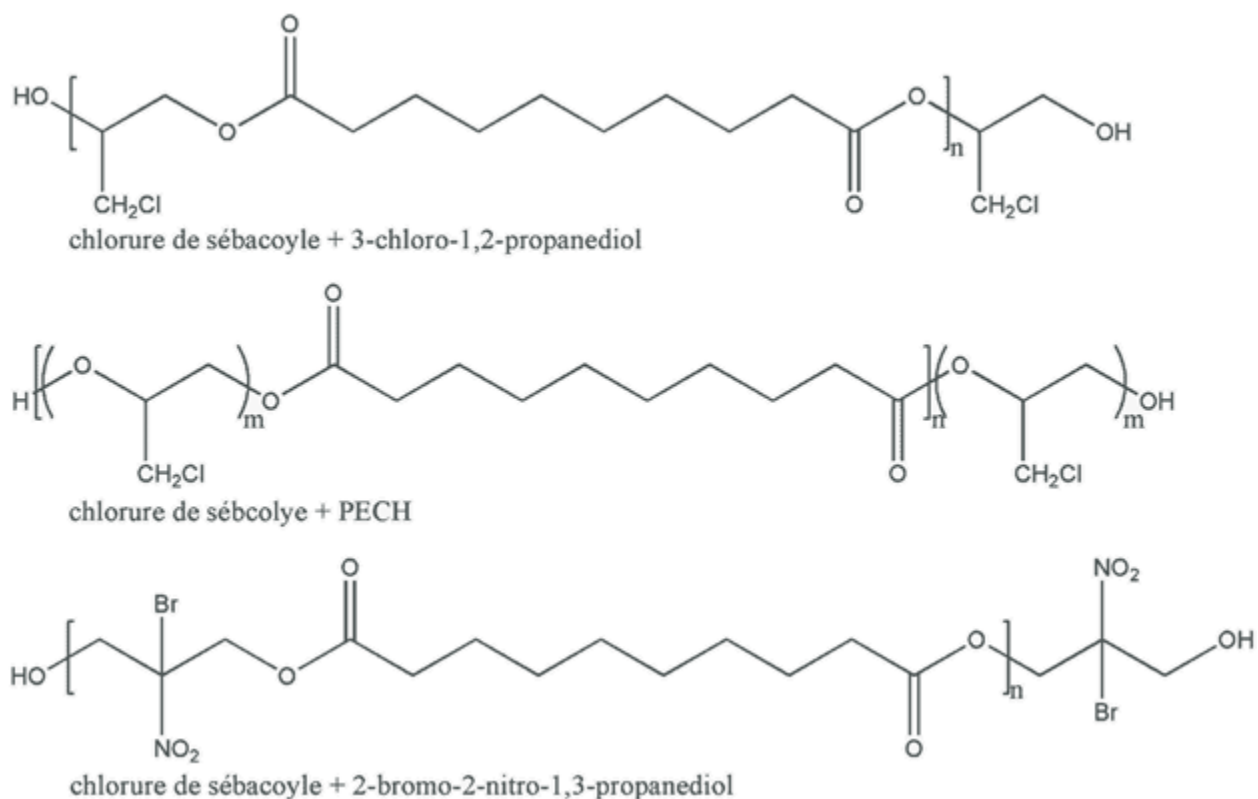


Figure 4.1: Pré-polymères non-azotés

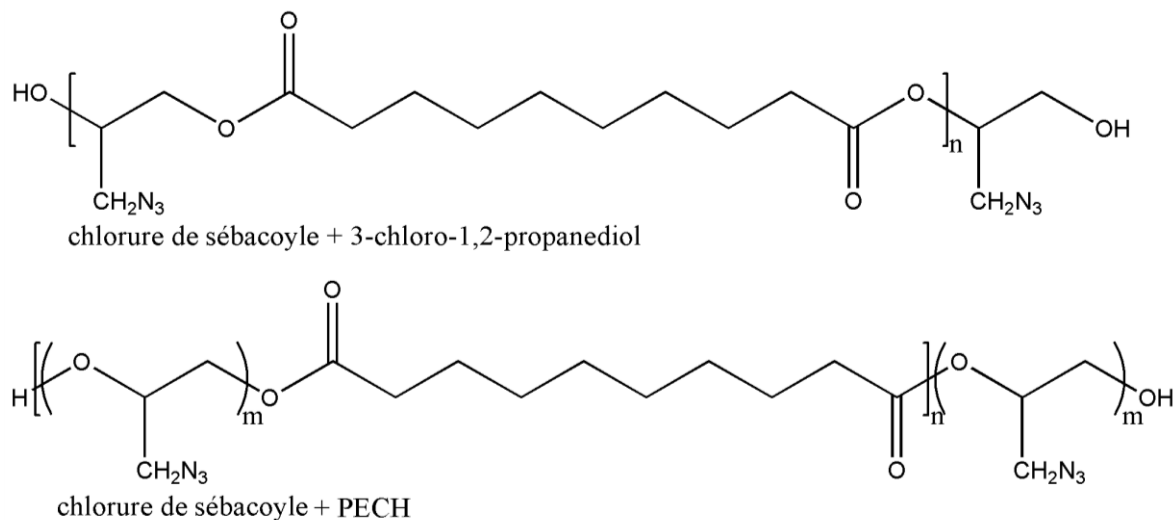


Figure 4.2: Pré-polymères azoturés (énergétiques)

Tableau 4.1: Synthèses des pré-polymères

| Pré-polymère | Nombre de synthèses | $m_{\text{moyenne par synthèse}}$ | m_{totale} | M_n | Polydispersité (M_n/M_w) |
|----------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|
| Copolymère | 2 | ≈ 50 g | ≈ 100 g | ≈ 4300 g/mol | 1,60 |
| Polyester-CPD | 4 | ≈ 25 g | ≈ 100 g | ≈ 6200 g/mol | 1,54 |
| Polyester-BNPD | 4 | ≈ 25 g | ≈ 100 g | ≈ 7700 g/mol | 1,24 |

Tableau 4.2: Résultats des analyses par GPC des pré-polymères azoturés

| Pré-polymère | M_n | Polydispersité (M_n/M_w) | Fonctionnalité |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|----------------|
| Copolymère azoturé | ≈ 4500 g/mol | 1.62 | 1.79 |
| Polyester-CPD azoturé | ≈ 6500 g/mol | 1.59 | 1.65 |

Les figures ci-dessous présentent les résultats des analyses par GPC des différents pré-polymères avant et après réactions d'azoturation.

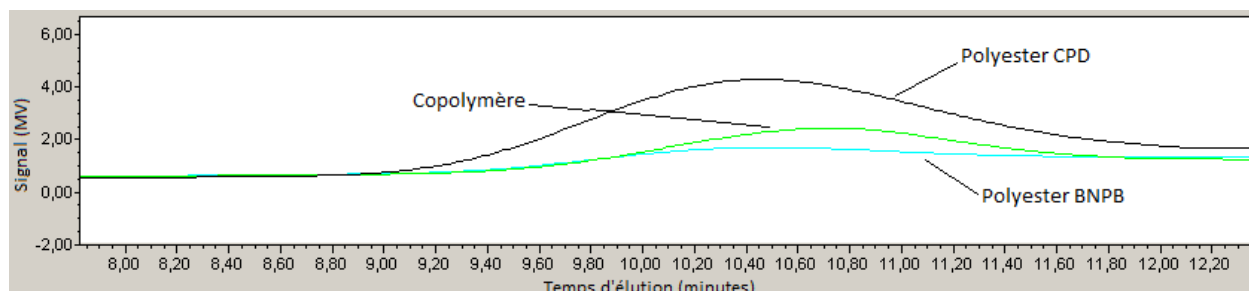


Figure 4.3: Analyses par GPC des pré-polymères non-énergétiques

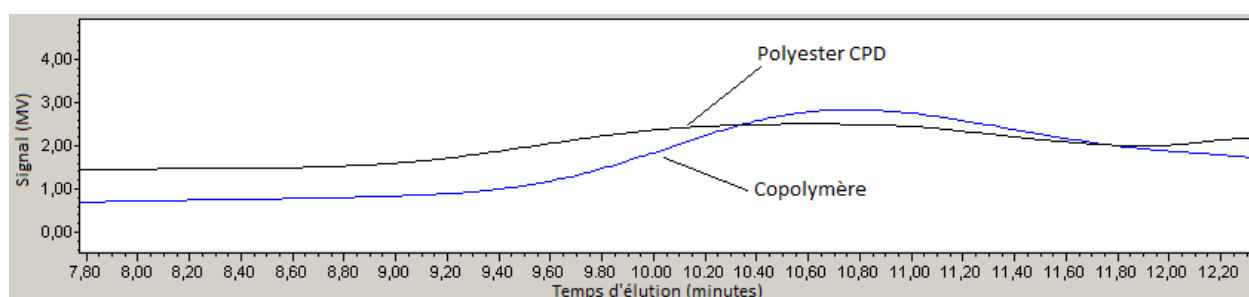


Figure 4.4: Analyses par GPC des pré-polymères énergétiques

Lors d'analyses par GPC, la masse moléculaire est fonction du temps d'élution et la largeur du pic représentant un polymère est fonction de la distribution de poids moléculaire. Lors des analyses des pré-polymères azoturés et non-azoturés, il n'y a eu aucun changement significatif dans le temps d'élution et la largeur des pics des polymères avant et après azoturation. Ceci indique que la masse moléculaire ainsi que la polydispersité n'ont pas changé de manière significative avant et après la réaction d'azoturation.

Les figures qui suivent présentent les résultats des analyses RMN (figures 4.5 à 4.8) et ATR-FTIR (figures 4.9 à 4.11) des pré-polymères avant et après substitution du chlore par l'azoture. Ces analyses ont été effectuées afin de confirmer les structures des pré-polymères ainsi que le succès des réactions. L'analyse des résultats des tests de spectroscopie est présentée dans le chapitre 5. Les bandes d'absorption proposées des groupements d'intérêt pour les analyses FTIR sont présentées dans le tableau 4.3.

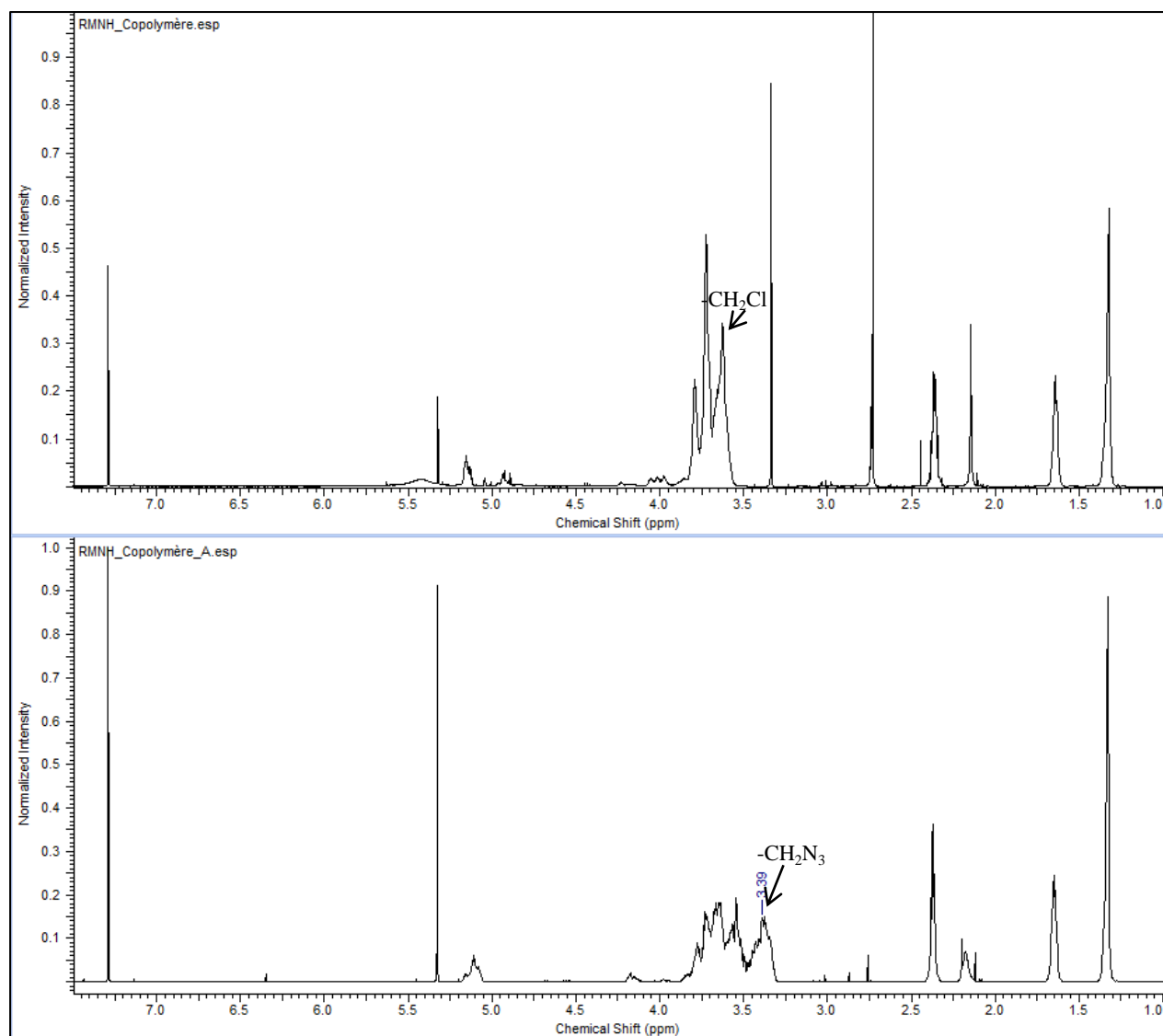


Figure 4.5: RMN- ^1H copolymère (haut), copolymère énergétique (bas)

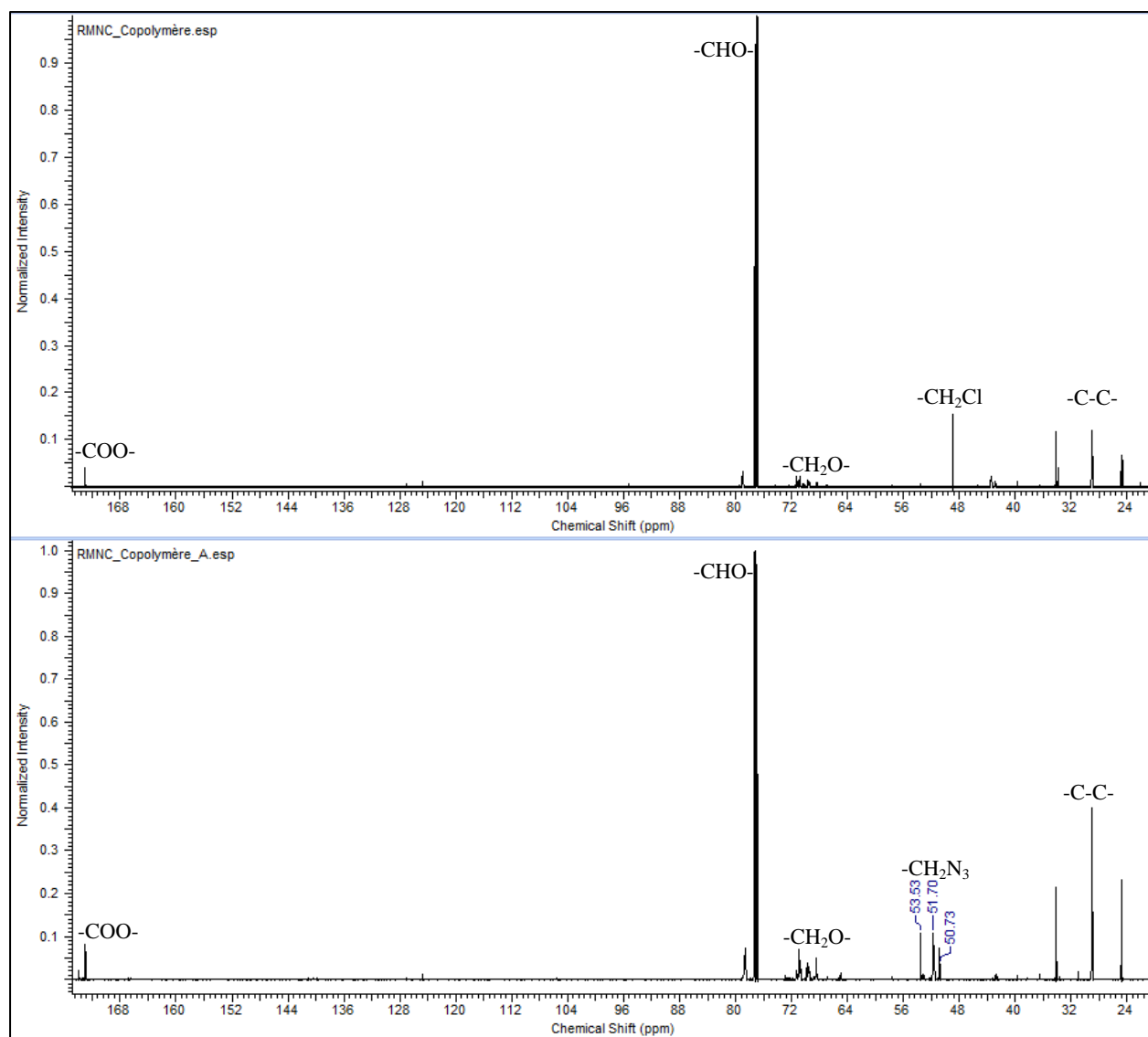


Figure 4.6: RMN- ^{13}C copolymère (haut), copolymère énergétique (bas)

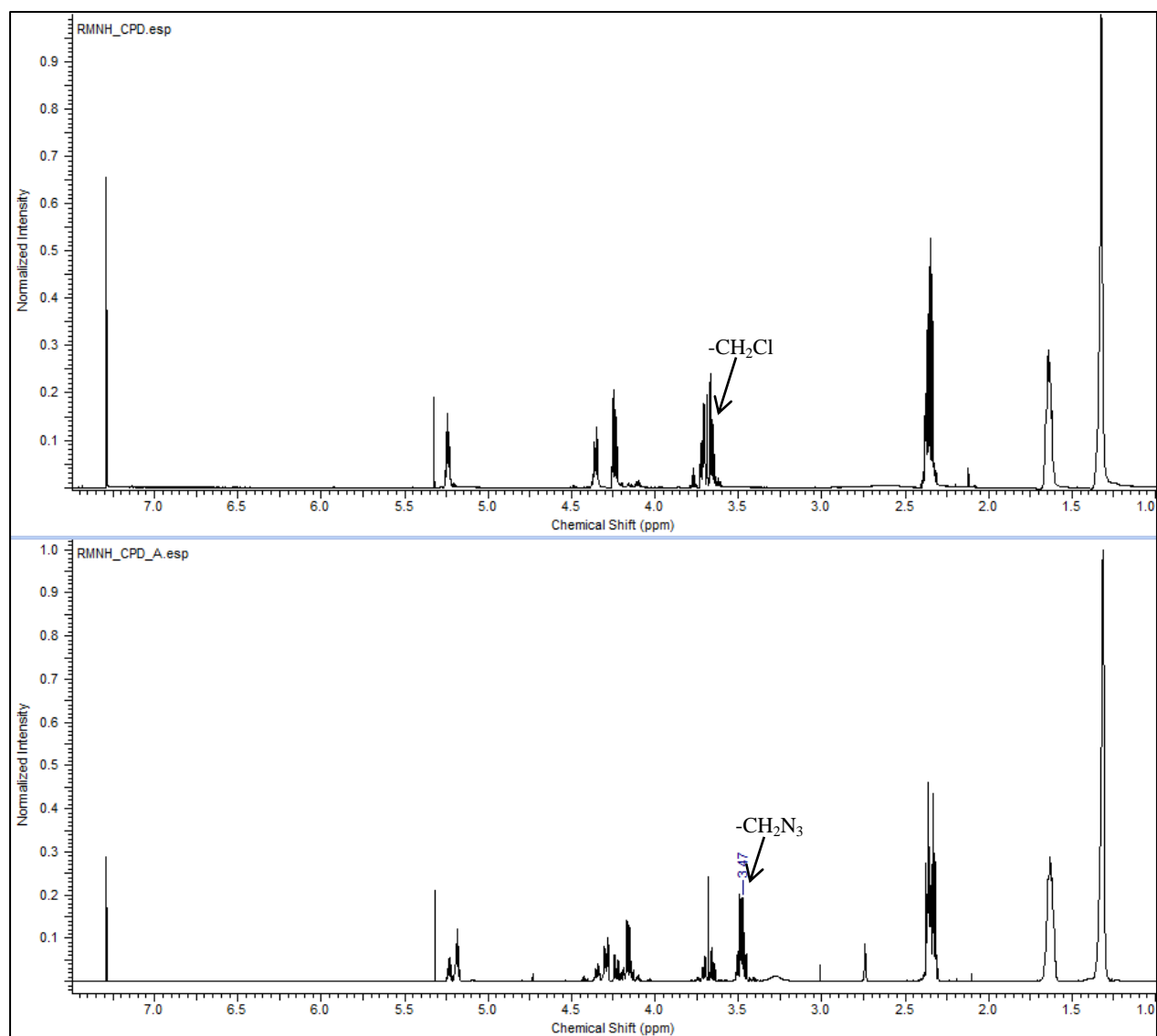


Figure 4.7: RMN-H Polyester-CPD (haut), Polyester-CPD énergétique (bas)

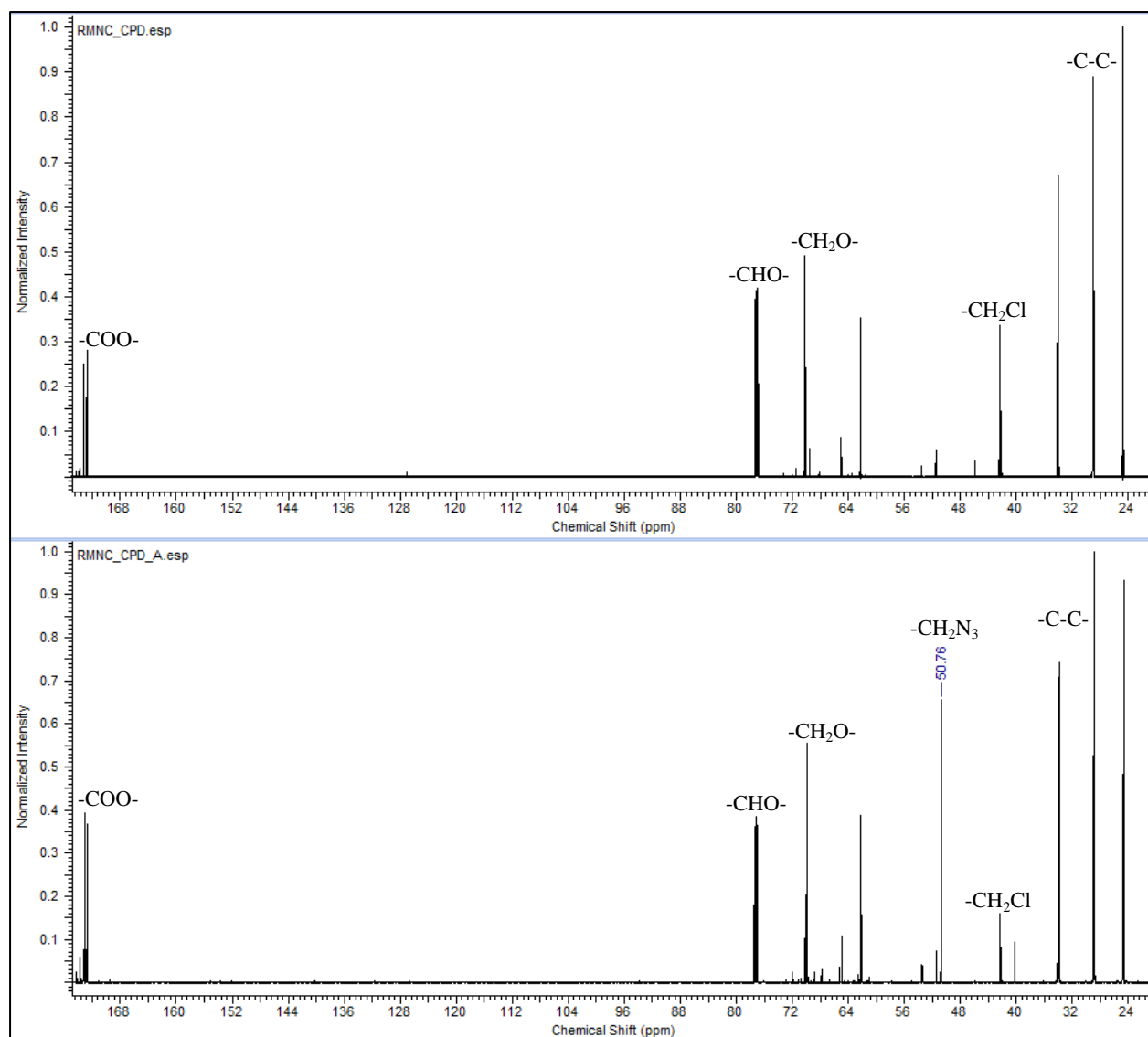


Figure 4.8: RMN- ^{13}C Polyester-CPD (haut), Polyester-CPD énergétique (bas)

Des changements dans les spectres de RMN- ^1H peuvent être constatés dans la région 3 ppm à 4 ppm et des changements peuvent être observés dans la région 40 ppm à 55 ppm pour la RMN- ^{13}C . Ces changements sont associés aux réactions d'azoturation. Étant donné que plusieurs groupements d'intérêt (éther, esters, CH_2Cl et azotures) se retrouvent dans la même zone sur les spectres de RMN- ^1H dans la zone des 3 ppm à 4 ppm, les changements dus à l'azoturation sont les seuls montrés.

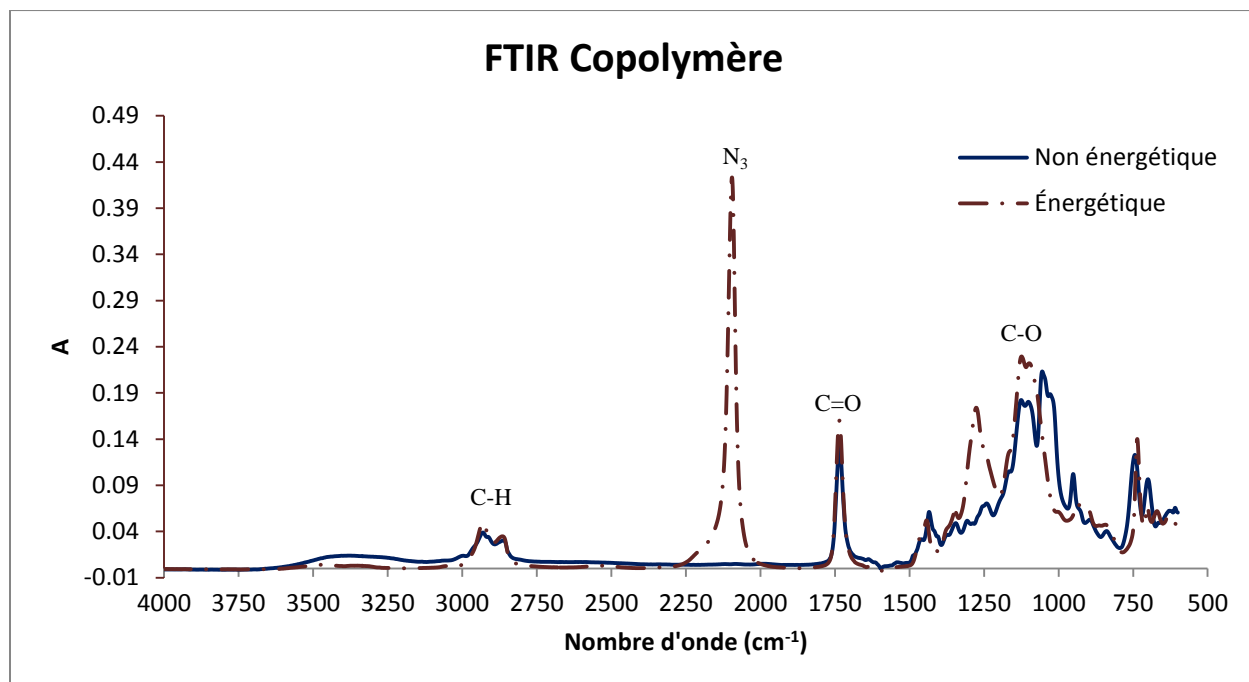


Figure 4.9: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le copolymère

Le changement principal dans les spectres infrarouges entre le copoly(éter/ester) ou copolymère peut être observé autour de 2100 cm⁻¹. Ce pic correspond aux groupements azotures. Des changements peuvent aussi être observés dans la zone de 1500 cm⁻¹ à 500 cm⁻¹.

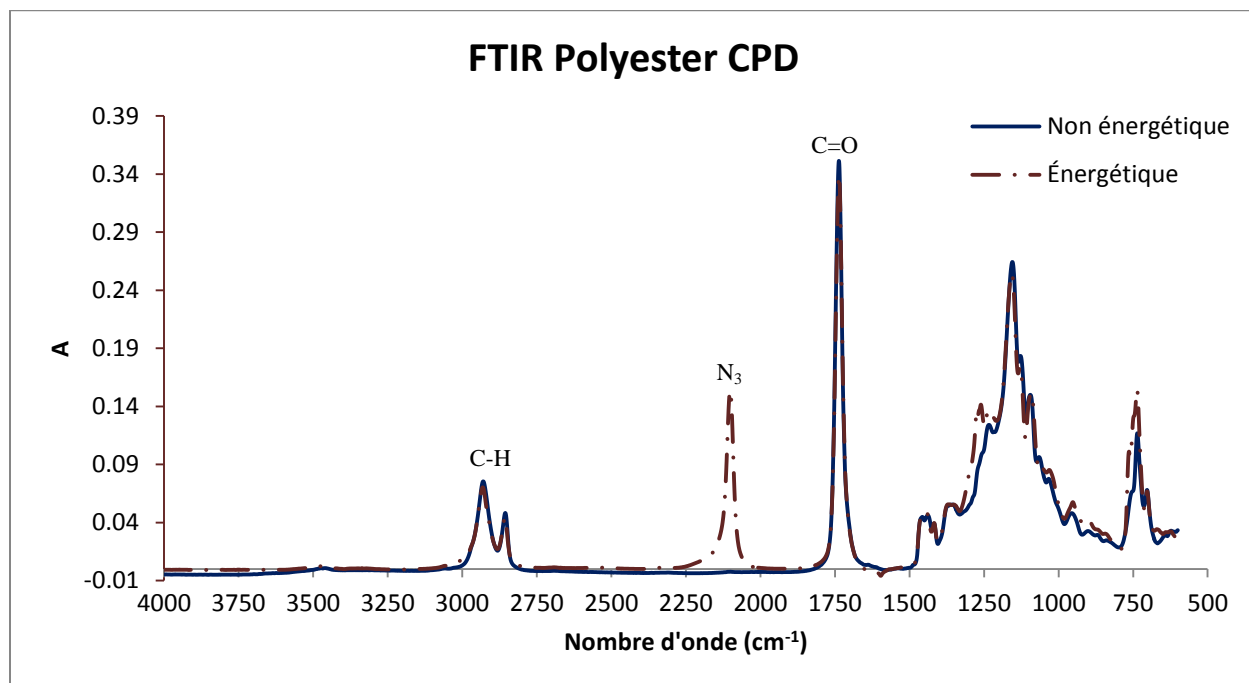


Figure 4.10: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le polyester-CPD

Dans le cas du polyester synthétisé à partir du 3-chloro-1,2-propanediol, le changement principal observé se situe aussi à l'endroit où les groupements azotures paraissent à l'infrarouge.

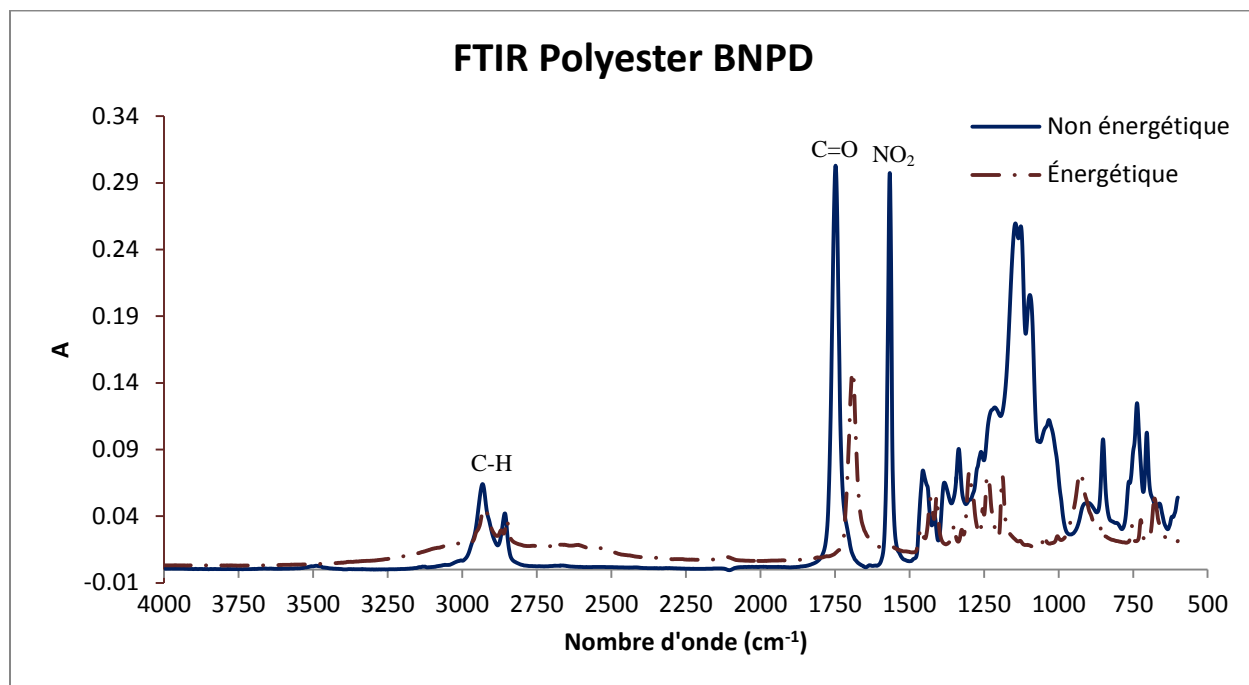


Figure 4.11: Résultats des tests par ATR-FTIR sur le polyester-BNPD

Dans le cas de ce polyester, une disparition de certains pics peut être observée. Il est aussi possible d'observer l'apparition d'un pic très faible à 2100 cm^{-1} indiquant qu'il y a eu azoturation partielle ou que les groupements azotures se sont dégradés suite à la réaction.

Tableau 4.3: Bandes d'absorption FTIR

| Groupe | Nombre d'onde (cm^{-1}) |
|------------------------|------------------------------------|
| Alcanes, C-H | 3000-2800 |
| Azotures, N_3 | ~ 2100 |
| Nitro, NO_2 | ~ 1550 |
| Ester, C=O | ~ 1750 |
| Ester, C-O | 1450-1050 |
| C-Cl | 800-700 |
| C-Br | 750-600 |

Les figures qui suivent présentent les résultats des analyses par DSC. Deux pics peuvent être observés au niveau de la dégradation des groupements énergétiques du copoly(éther/ester). Un seul pic est observable pour le polyester-CPD. Les résultats de DSC du PAG-polyol sont aussi présentés pour fins de comparaison.

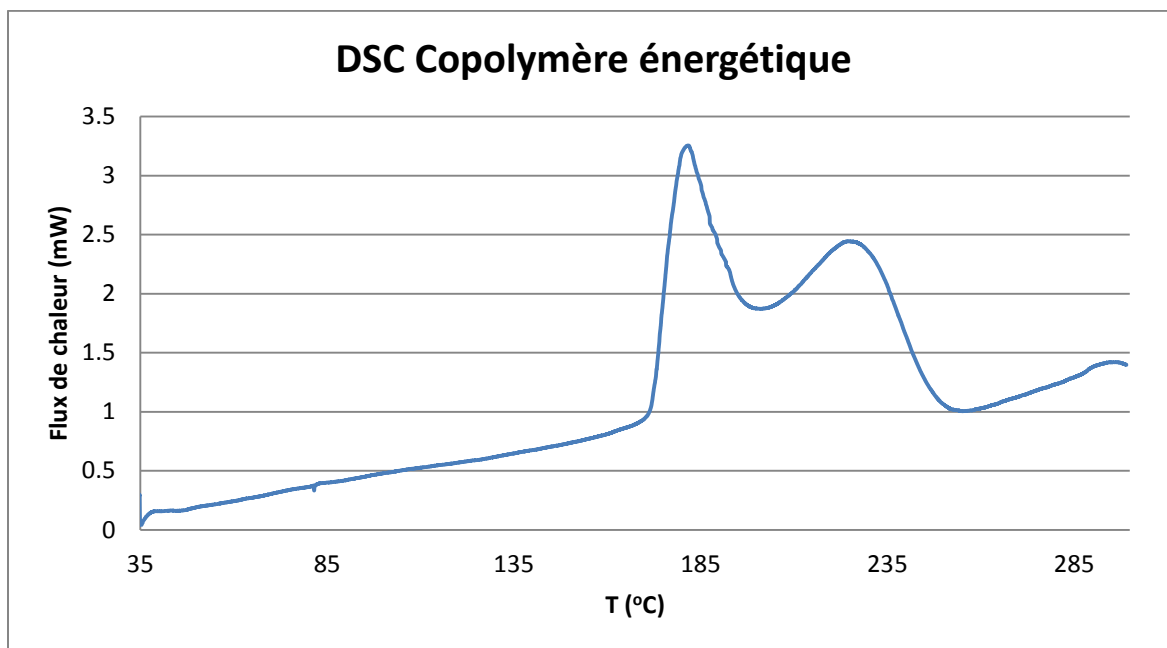


Figure 4.12: Résultats des tests de DSC sur le copolymère énergétique

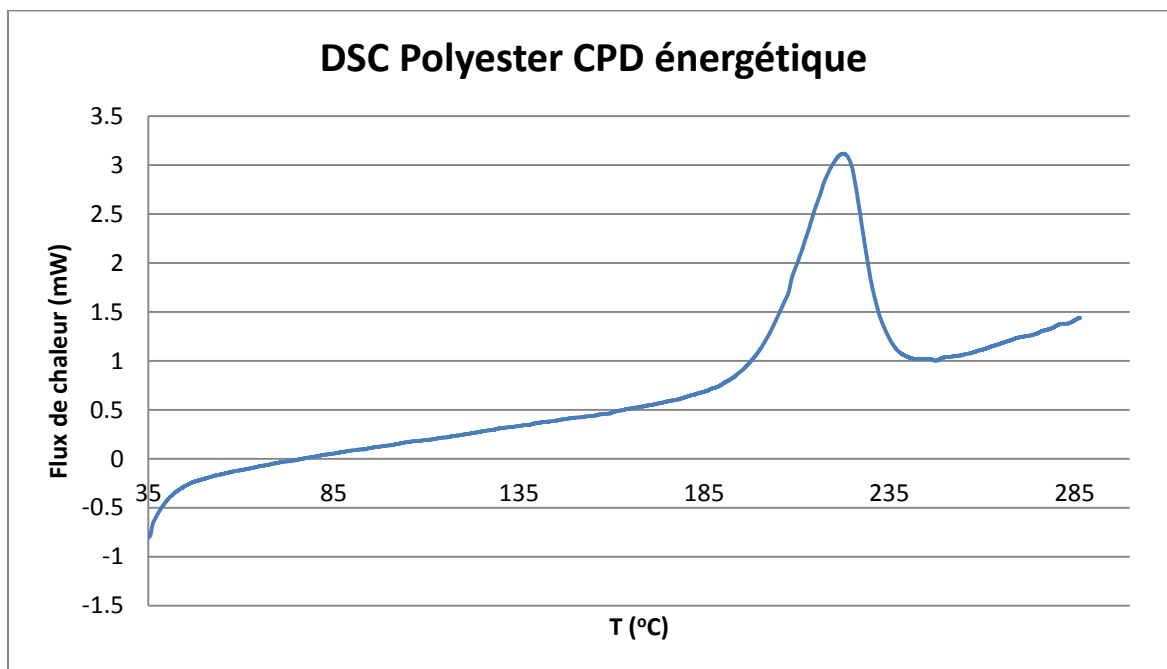


Figure 4.13: Résultats des tests de DSC sur le polyester-CPD énergétique

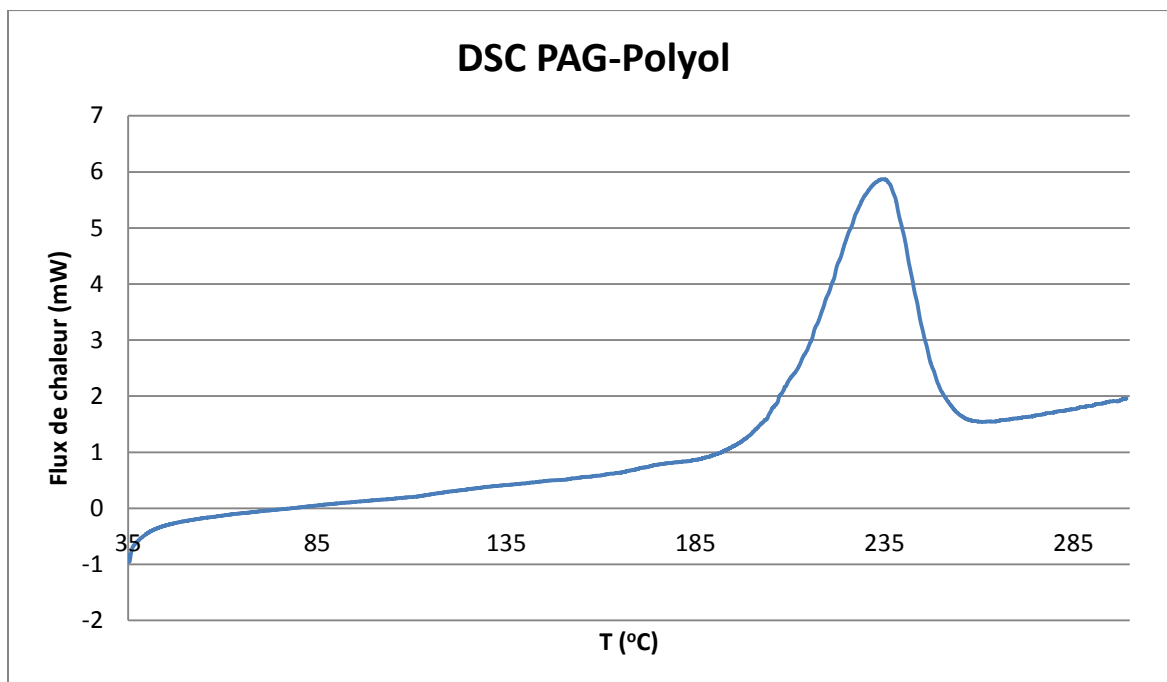


Figure 4.14: Résultats des tests de DSC sur le PAG-polyol

Les pics représentent la réaction de décomposition des groupements azotures en azote due à l'augmentation de la température. Les énergies de décomposition (E_{N_3}) sont présentées au tableau 4.4.

Tableau 4.4: Énergie de décomposition des azotures

| Pré-polymère | T_{N_3} (°C) | E_{N_3} (J/g) |
|------------------------|----------------|-----------------|
| Copolymère Énergétique | 181, 228 | 1724 |
| Polyester-CPD | 222 | 614 |
| PAG-polyol | 234 | 2351 |

4.2 Synthèse des élastomères polyuréthanes

Étant donné l'échec de la réaction d'azoturation du polyester-BNPD, seulement deux types d'élastomères polyuréthanes ont été synthétisés. Un élastomère poly(éther/ester/uréthane) en utilisant le copolymère et le LTI ainsi qu'un élastomère poly(ester/uréthane) en utilisant le polyester-CPD et le LTI.

Les figures 4.15 et 4.16 présentent les résultats des tests de DMA pour le copoly(éter/ester/uréthane). Aucun résultat n'est présenté pour les élastomères copoly(ester/uréthane) en raison de défauts présents dans les échantillons. La présence des défauts et leur impact sur les analyses est discutée au chapitre 5.

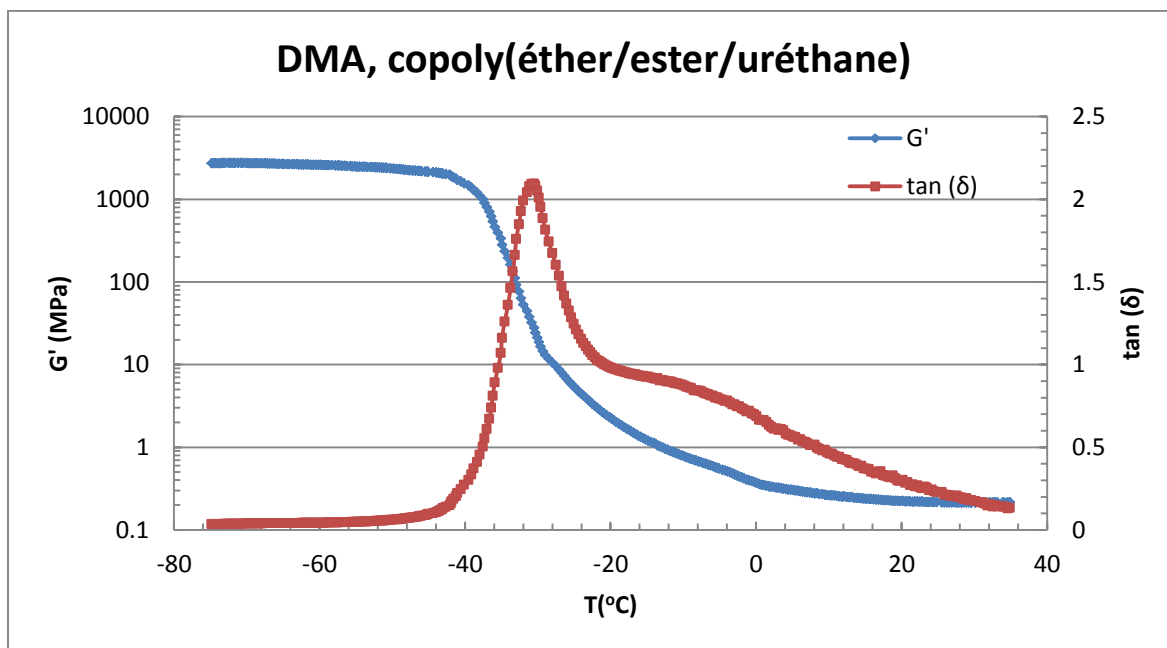


Figure 4.15: Module de conservation et $\tan(\delta)$ du copoly(éter/ester/uréthane)

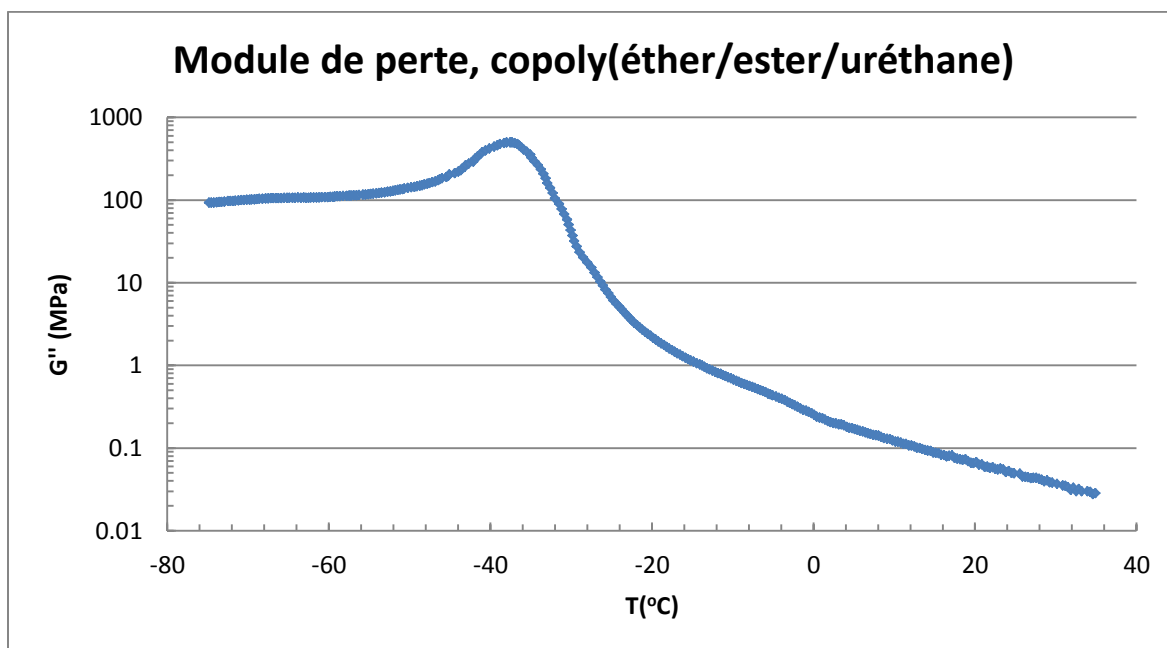


Figure 4.16: Module de perte du copoly(éter/ester/uréthane)

Un plateau peut être observé à 2700 MPa pour le module de conservation (G') de l'élastomère. Le maximum de $\tan(\delta)$ peut être observé à -33°C . Une baisse notable du module de conservation est observable avec l'augmentation de la température. À température ambiante, ce dernier atteint les 0.2 MPa. Le maximum de la courbe du module de perte se situe à -36°C . Le début de la pente de la courbe de G' se situe à -42°C .

Les résultats des analyses DSC des élastomères polyuréthanes énergétiques sont présentés dans les figures qui suivent. Deux séries de tests sont présentées, La première série représente des tests à basse température afin de déterminer la T_g des élastomères, la deuxième série de test présente la dégradation thermique des groupements énergétiques sous atmosphère inerte.

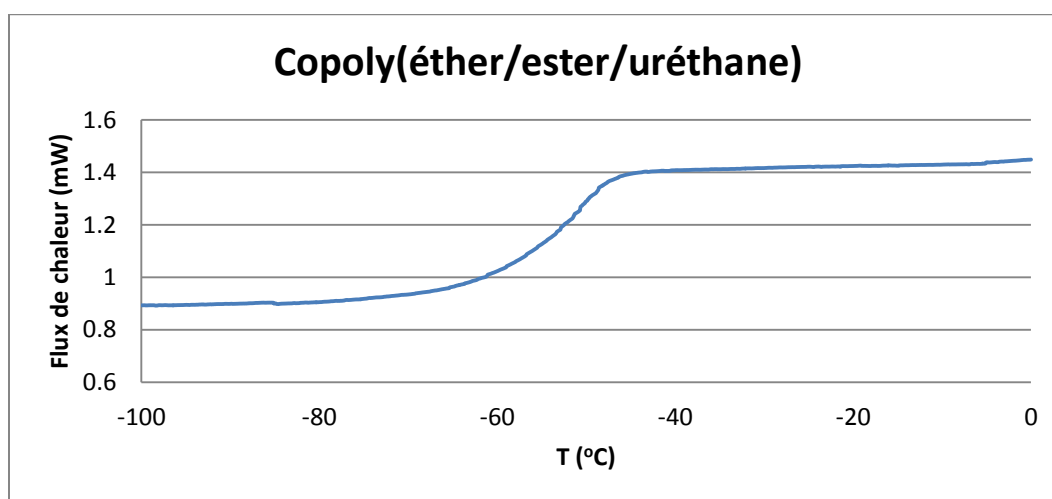


Figure 4.17: T_g des élastomères poly(ether/ester/uréthane) en DSC

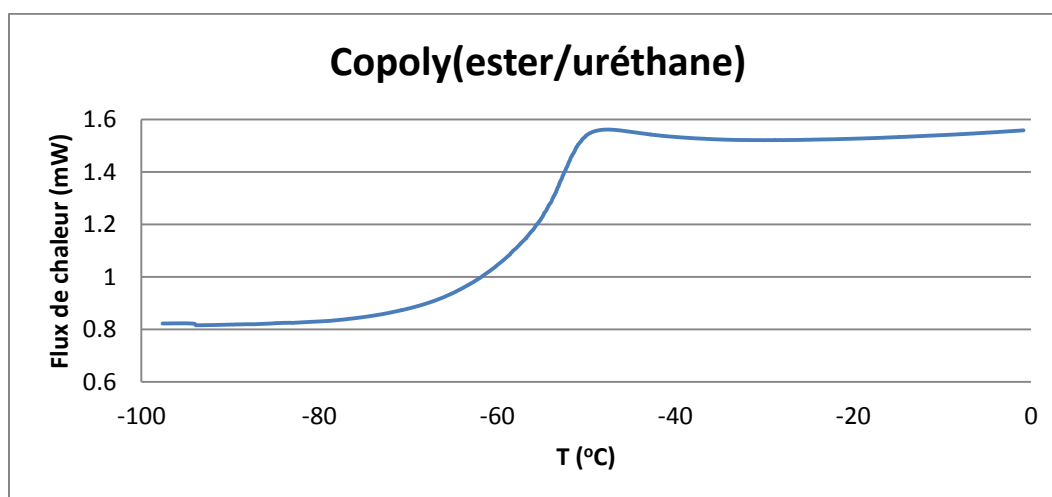


Figure 4.18: T_g des élastomères poly(ester/uréthane) en DSC

Le point d'inflexion caractéristique de la T_g se situe autour des -40°C à -50°C pour les deux élastomères synthétisés. Les valeurs exactes de T_g calculées sont présentées dans le tableau 4.5 résumant les propriétés des élastomères.

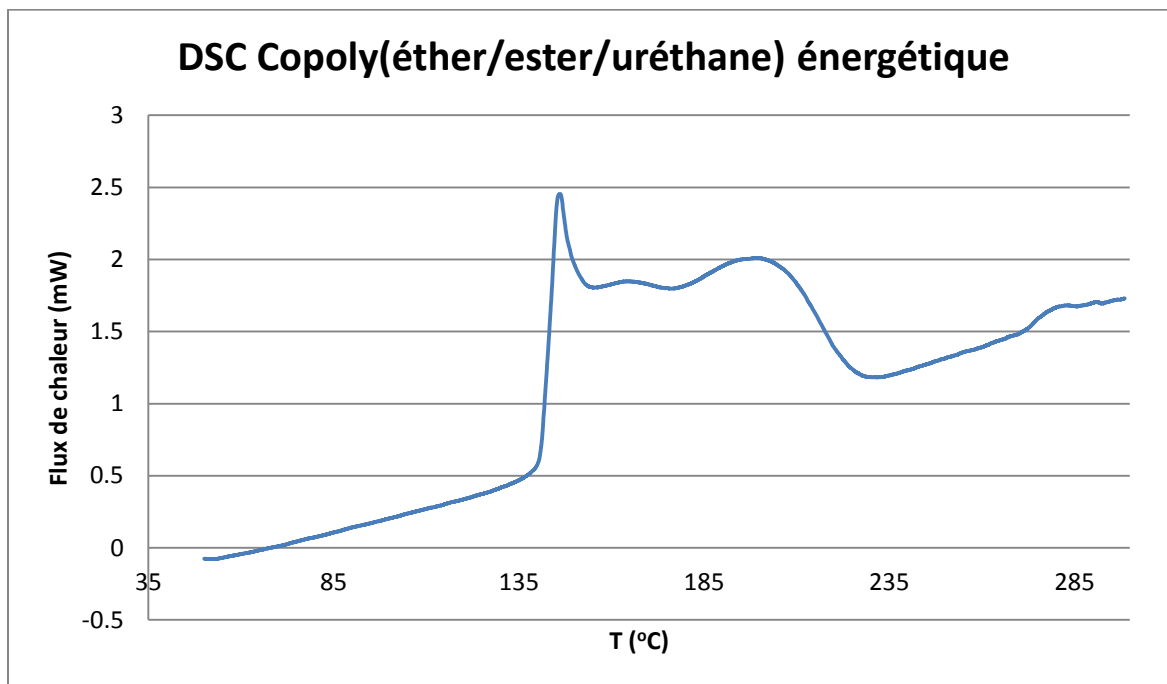


Figure 4.19: Décomposition thermique des azotures du copoly(éter/ester/uréthane) en DSC

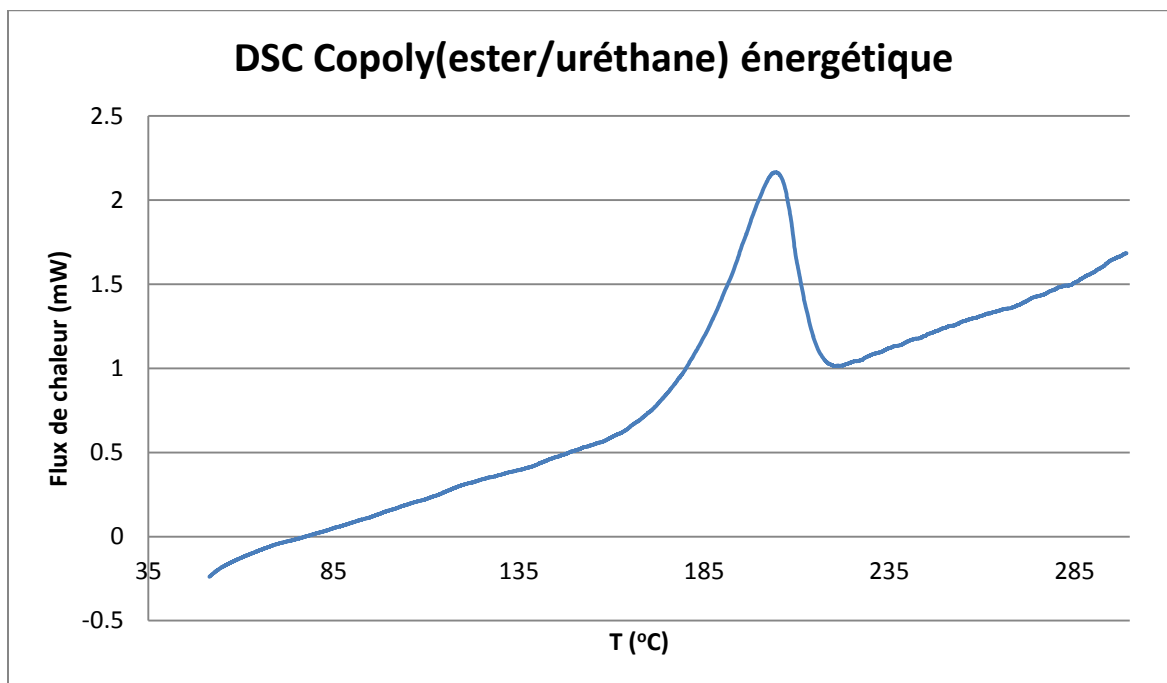


Figure 4.20: Décomposition des azotures du poly(ester/uréthane) en DSC

Deux pics sont encore observables à la figure 4.19 dans le cas de l'élastomère formé à partir du copolymère poly(éther/ester) énergétique. Les pics caractéristiques de la dégradation des groupements azotures se situent à des températures plus faibles que pour les pré-polymères énergétiques. Le maximum des pics de dégradation des azotures (T_{N3}) observés pour le copolymère se situent à 181°C et 228°C pour le copolymère azoturé et à 146°C et 207°C pour l'élastomère formé à partir de ce dernier. Le polyester-CPD azoturé quant à lui présente un maximum à 222°C pour le pré-polymère et un maximum à 204°C pour l'élastomère (figure 4.20). Les propriétés énergétiques des élastomères ont aussi été évaluées par SDTA, les résultats sont présentés à l'annexe 2 et sont en accord avec les résultats des analyses par DSC. Les températures de début et de fin de dégradation ont aussi subi un décalage du même ordre. Les énergies de dégradation E_{N3} sont présentées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Propriétés des élastomères polyuréthanes azoturés

| Élastomère | T_g (°C) | T_{N3} (°C) | E_{N3} (J/g) | E_{cal} (J/g) | Absorption d'eau |
|----------------------------------|------------|---------------|----------------|-----------------|------------------|
| Copoly (éther/ester/uréthane) | -43 | 146; 207 | 1688 | 24800 ± 203 | 5.1% |
| Copoly (ester/uréthane) | -50 | 204 | 601 | 25200 ± 201 | 5.0% |

- T_g : Température de transition vitreuse;
- T_{N3} : Maximum du pic de dégradation des azotures;
- E_{N3} : Énergie de dégradation des azotures en DSC;
- E_{cal} : Énergie de combustion, test de bombe calorimétrique;

4.3 Caractérisation de la biodégradabilité

Les figures 4.21 à 4.24 présentent les résultats des tests de biodégradabilité. Les résultats de mesures de perte de masse, des extractions de la fraction soluble ainsi que les analyses FTIR-PAS y sont présentées. Les résultats des analyses ATR-FTIR sont présentés à l'annexe 5. Les nombres d'ondes caractérisant la structure des élastomères sont présentés au tableau 4.6.

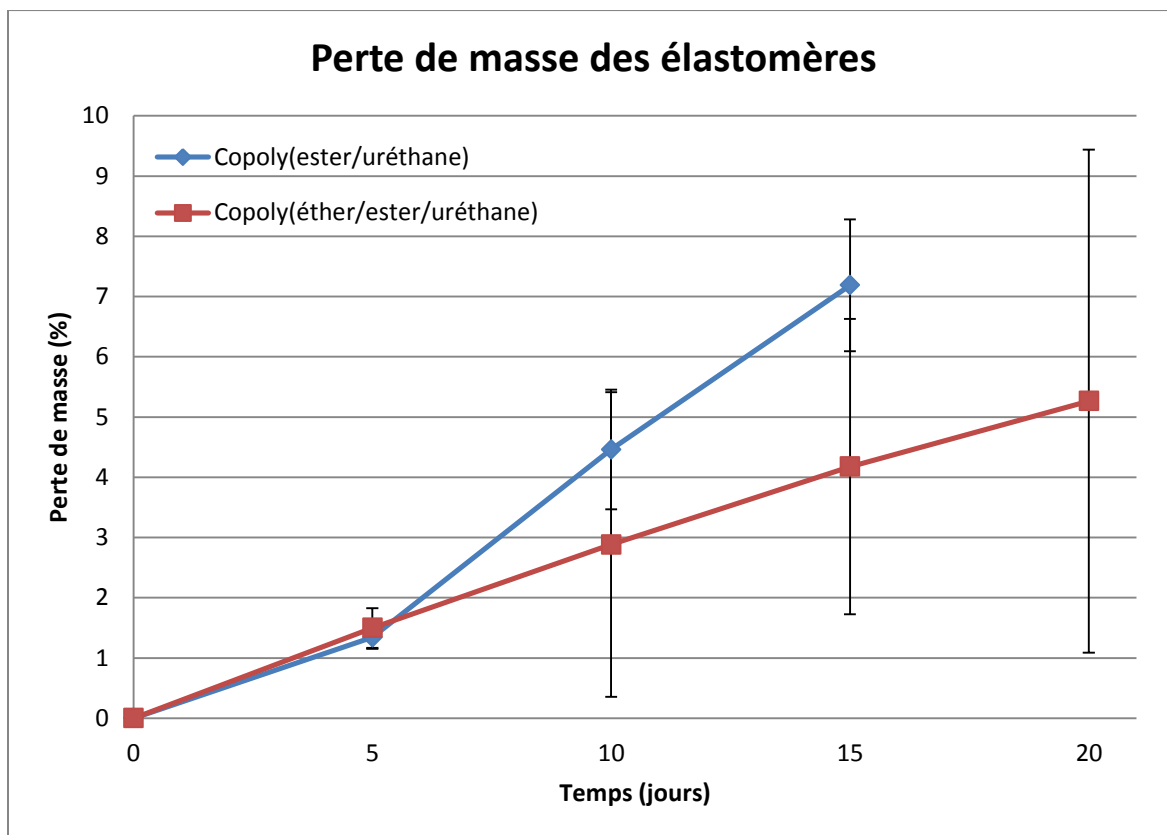


Figure 4.21: Évolution de la biodégradabilité mesurée par perte de masse

Une tendance quasi linéaire de perte de masse peut être observée dans le cas des élastomères copoly(ester/uréthane). La tendance semble similaire pour les élastomères copoly(éther/ester/uréthane), mais l'erreur sur les mesures est plutôt grande.

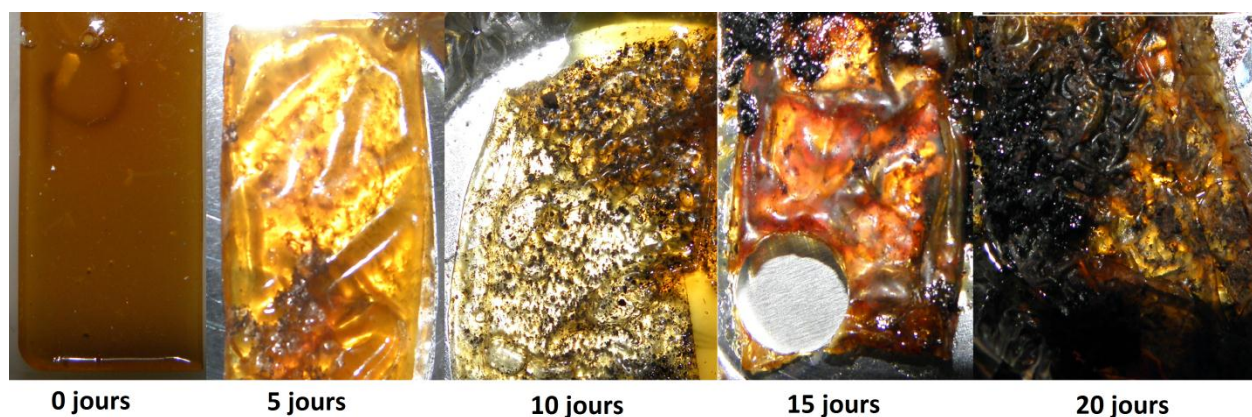


Figure 4.22: Évolution de la dégradation des élastomères copoly(éther/ester/uréthane)

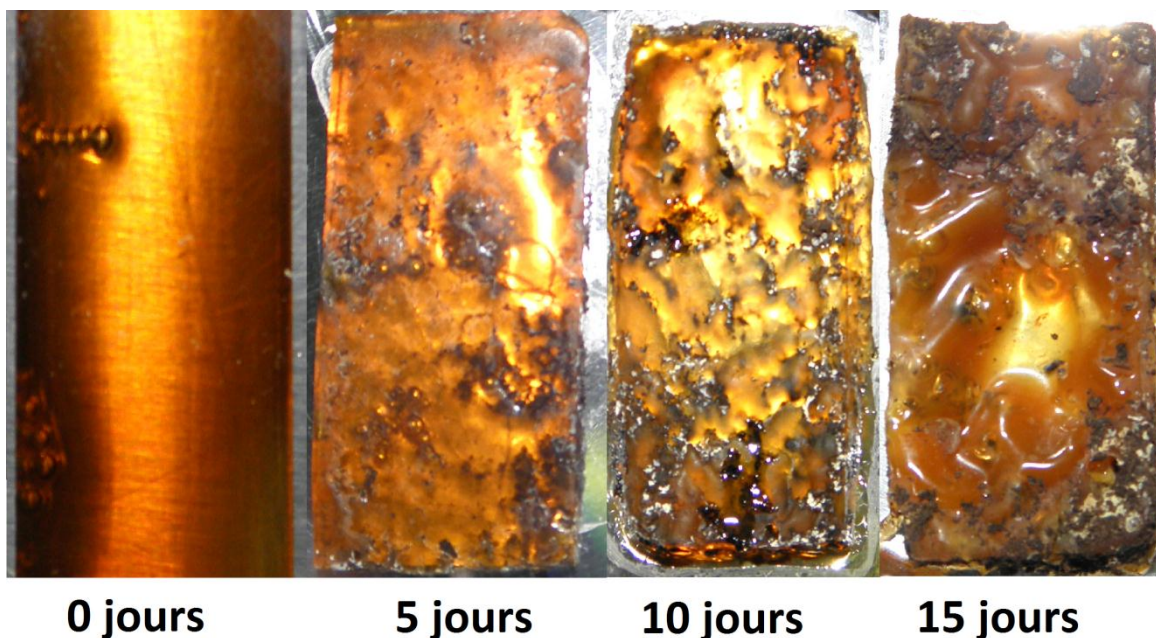


Figure 4.23: Évolution de la dégradation des élastomères copoly(éther/uréthane)

La dégradation des échantillons est clairement visible sur les figures 4.22 et 4.23. Il est aussi possible de constater que du compost s'est fixé aux échantillons pour les temps de dégradation plus élevés. Les résultats de la caractérisation de la fraction soluble sont présentés à la figure 4.24.

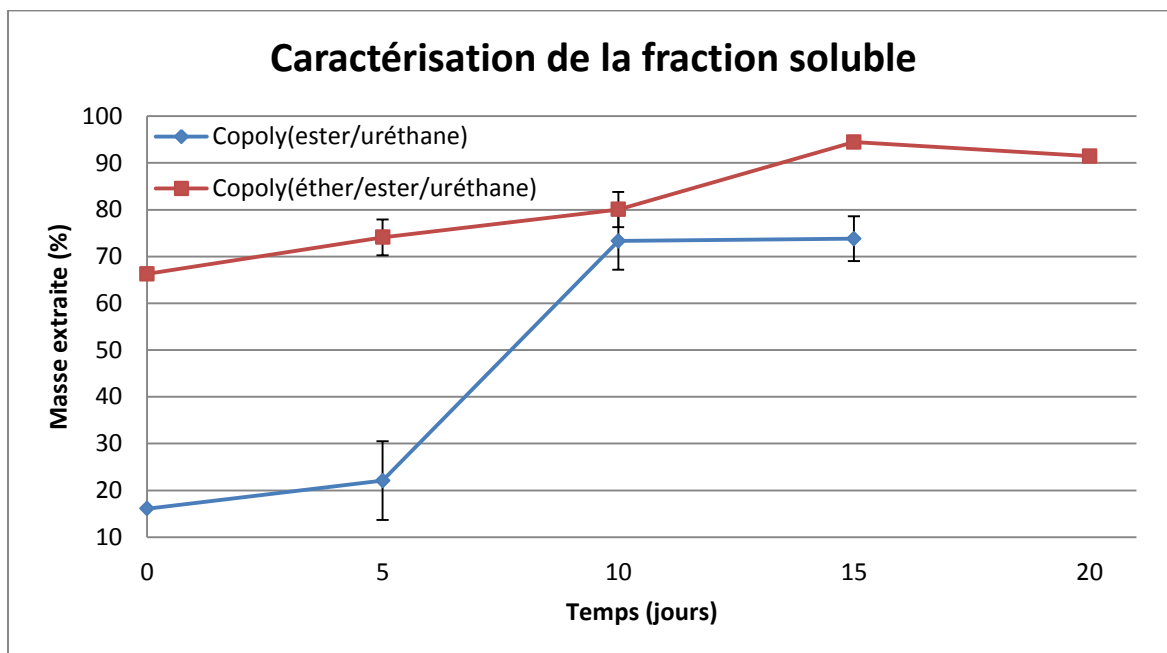


Figure 4.24: Caractérisation de la fraction soluble des élastomères polyuréthanes dégradés

Les figures 4.25 et 4.26 présentent les résultats des analyses FTIR-PAS pour les deux élastomères. Une tendance à la baisse du pic des azotures est observable dans le cas des deux élastomères. Toutefois, en raison de la dégradation lente des échantillons, la baisse exacte des pics est plus difficilement observable. En raison du bruit, les courbes présentées ont été lissées et la ligne de base a été corrigée. Un lissage de type Savitzky-Golay quadratique a été utilisé (Gans & Gill, 1984; Savitzky & Golay, 1964).

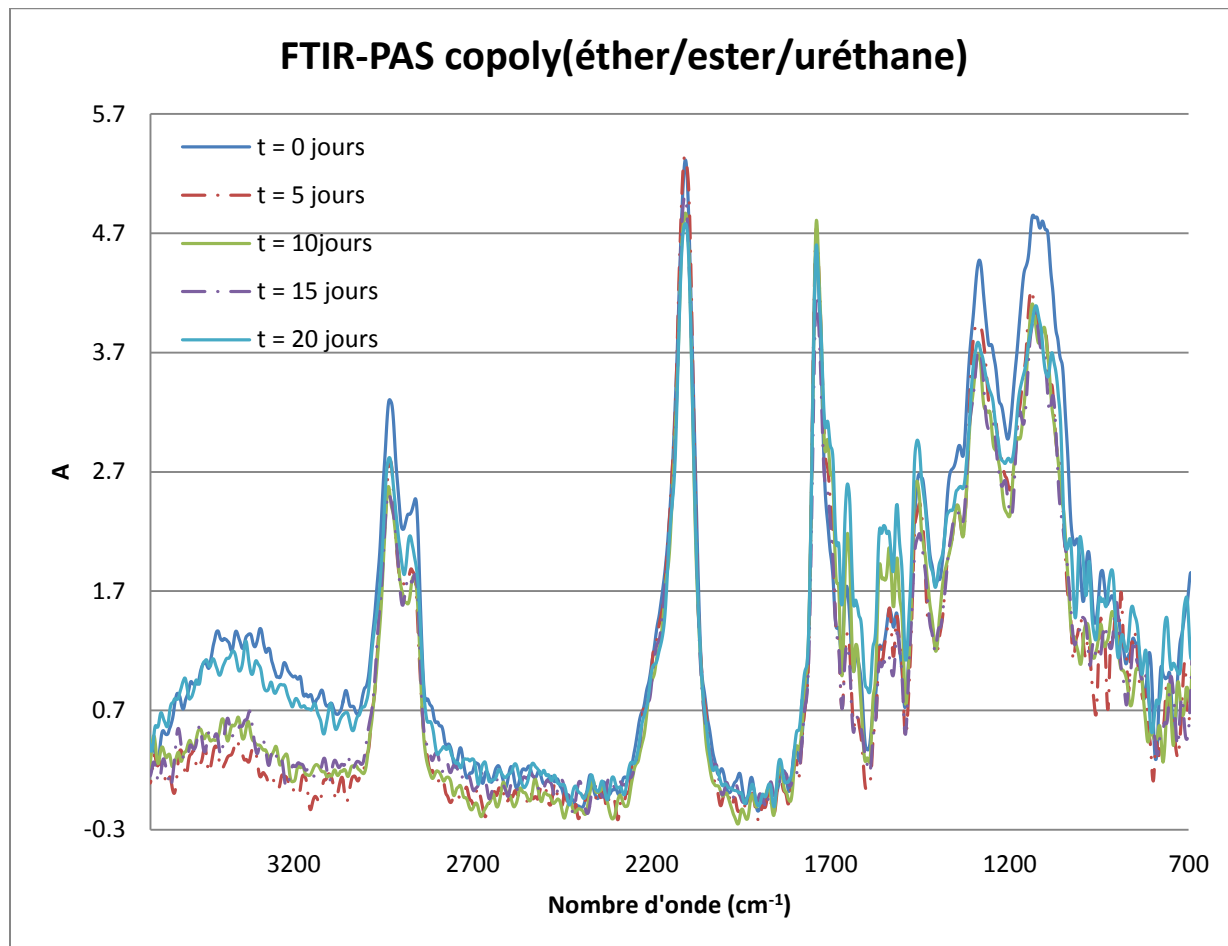


Figure 4.25: Évolution de la dégradation du copoly(éther/ester/uréthane) par FTIR-PAS

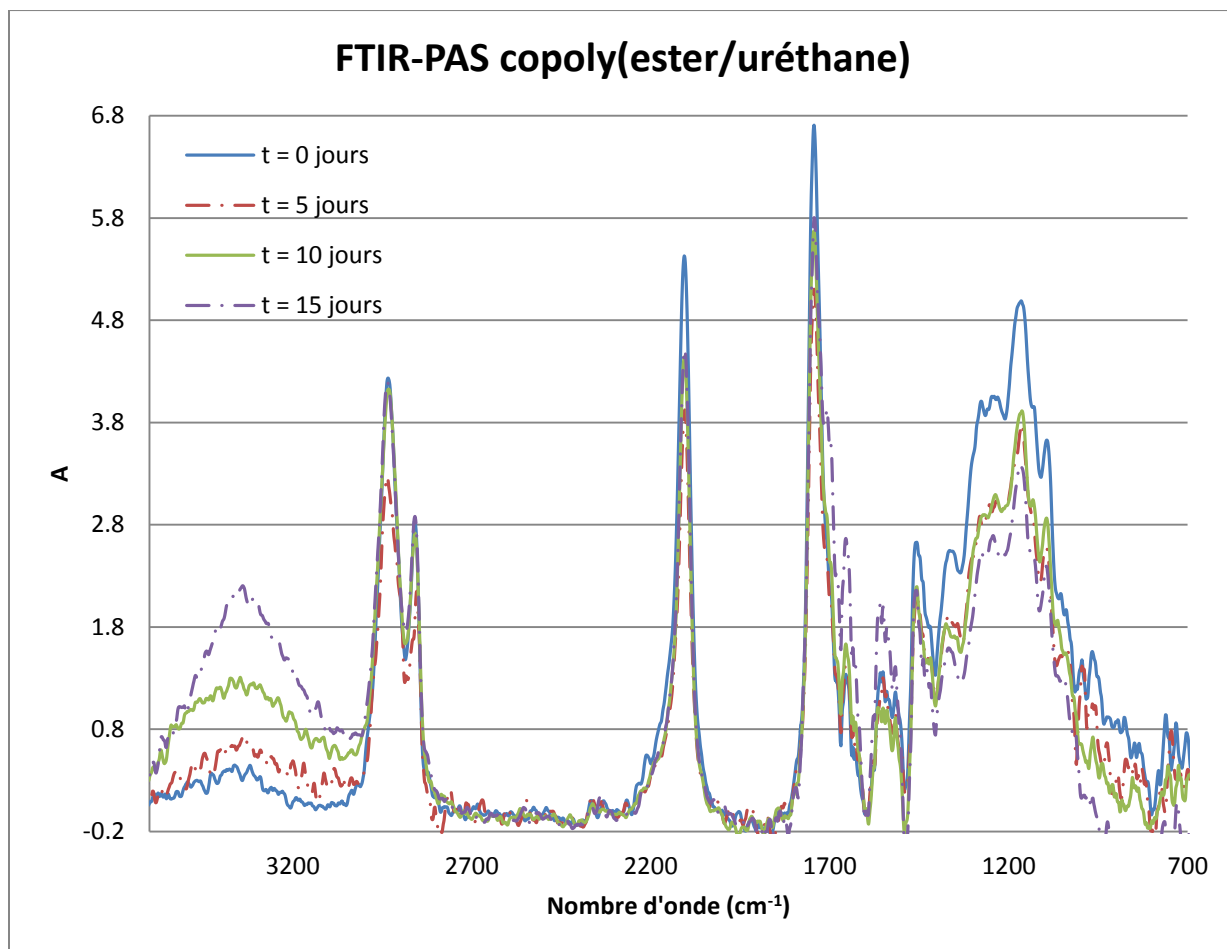


Figure 4.26: Évolution de la dégradation du copoly(ester/uréthane) par FTIR-PAS

Tableau 4.6: Liste des groupements et zones d'intégration des analyses FTIR-PAS

| Groupe ment/Lien | Pic | Zone d'intégration |
|---------------------------|------------------------|---|
| N-H & OH | 3300 cm^{-1} | - |
| B-CH ₂ | 2230 cm^{-1} | - |
| α -CH ₂ | 2850 cm^{-1} | - |
| N ₃ (Azotures) | 2100 cm^{-1} | $2270 \text{ cm}^{-1} - 2000 \text{ cm}^{-1}$ |
| C=O (Ester) | 1750 cm^{-1} | $1785 \text{ cm}^{-1} - 1660 \text{ cm}^{-1}$ |
| C-O (Éther) | 1280 cm^{-1} | - |

CHAPITRE 5 DISCUSSION

Ce chapitre consiste en l'analyse des résultats présentés au chapitre 4. Les divers résultats obtenus sont analysés et discutés en détail dans ce chapitre.

5.1 Synthèse des pré-polymères

Trois pré-polymères ont été synthétisés, un copoly(éther/ester) et deux polyesters. Cette section présente l'analyse des travaux de synthèse et de caractérisation des pré-polymères.

5.1.1 Synthèses et azoturation

La masse moléculaire des mélanges de pré-polymères obtenus varie quelque peu selon le pré-polymère synthétisé. La différence entre le copoly(éther/ester) ou copolymère et les polyesters synthétisés s'explique principalement par le temps de réaction lors des synthèses. La différence peut s'expliquer par le fait que le polyester synthétisé à partir de BNPD comporte des groupements fonctionnels plus lourds que les groupements CH_2Cl présents dans le polyester synthétisé à partir du CPD. Les groupements CH_2Cl ont un poids de 49 Da alors que les groupements du BNPD totalisent 126 Da.

Une fois les pré-polymères synthétisés par réaction de polycondensation, ces derniers ont été azoturés. Les analyses par spectroscopie RMN et FTIR ont permis de confirmer le succès des réactions d'azoturation dans le cas du copolymère et du polyester-CPD. Cependant, la réaction a échoué pour le polyester-BNPD.

Les résultats des analyses RMN- ^1H (figures 4.5 et 4.7) ne suffisent pas afin de déterminer le succès des réactions d'azoturation. En effet, les groupements chlorés ainsi que les liens éthers et ester sont tous présents dans la même zone, c'est-à-dire entre 3 ppm et 4 ppm. Les azotures se retrouvent près de 3.4 ppm alors que les groupements CH_2Cl se retrouvent entre 3.5 et 3.6 ppm. De plus, les liens esters et éther se retrouvent aussi dans la même région. Il est possible d'observer un changement entre les spectres des pré-polymères énergétiques et non-énergétiques. Cependant étant donné le nombre de groupements présents dans les pré-polymères qui se retrouvent dans la même région que les pics des groupements CH_2Cl et CH_2N_3 (3.5 ppm-3.8 ppm), il est difficile d'en tirer des conclusions au niveau de la conversion de la réaction d'azoturation. D'autres analyses sont par conséquent nécessaires.

Les analyses RMN- ^{13}C (figures 4.6 et 4.8) quant à elles ont permis de déterminer l'étendue de la conversion des réactions d'azoturation de manière qualitative. La présence de groupements CH_2Cl induit la présence d'un pic à 49 ppm dans le cas du copolymère (figure 5.1) et un pic autour de 42 ppm pour le polyester-CPD (figure 5.2). Les groupements azotures peuvent être observés entre 51 ppm et 54 ppm pour le copolymère et à 50.76 ppm pour le polyester-CPD. La disparition quasi complète du pic des groupements CH_2Cl est observable pour le copolymère. Dans le cas du polyester-CPD, un petit pic peut être observé à 42 ppm. Ces résultats indiquent une conversion pouvant être considéré comme complète pour la réaction d'azoturation du copolymère et une conversion quasi complète dans le cas du polyester-CPD. Les pics entre 65 ppm et 80 ppm correspondent aux carbones des méthylidynes ($-\text{CH}-$) et méthylènes ($-\text{CH}_2-$) reliés aux atomes d'oxygène des liens éthers et ester.

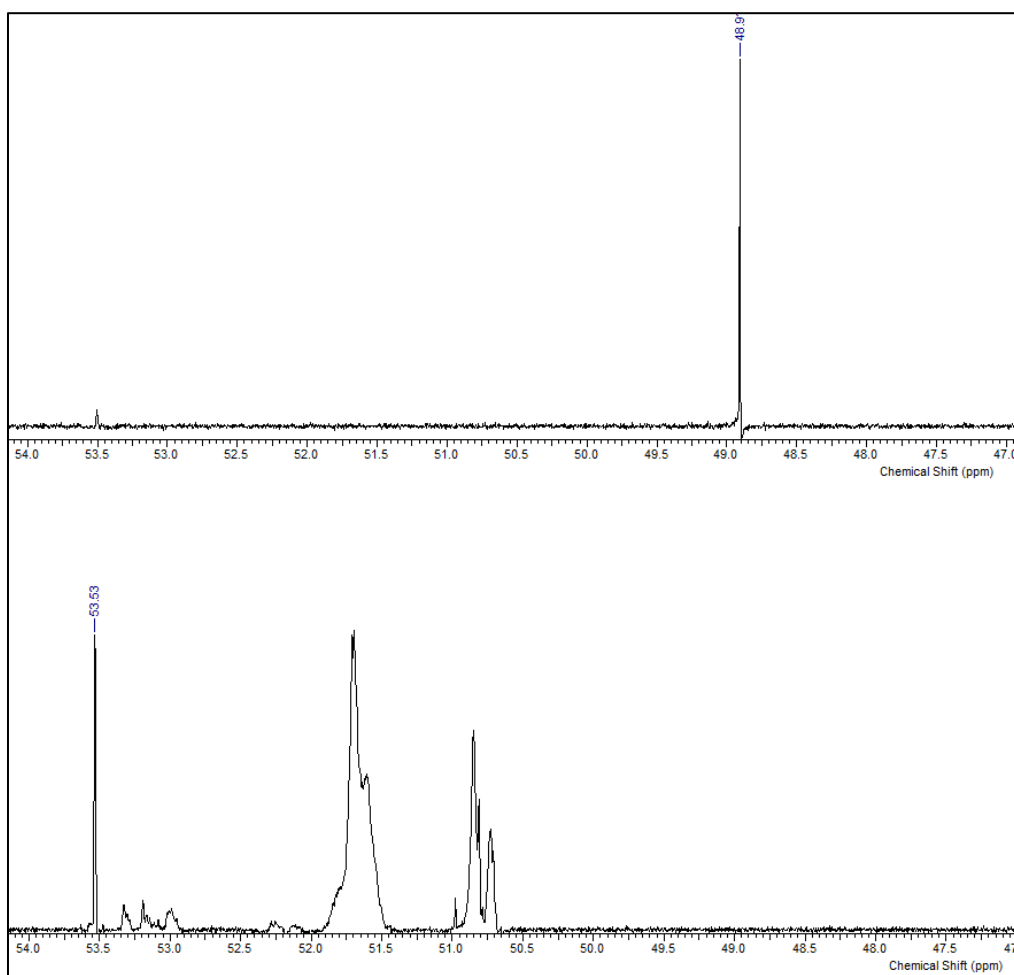


Figure 5.1: Zoom RMN- ^{13}C Copolymère

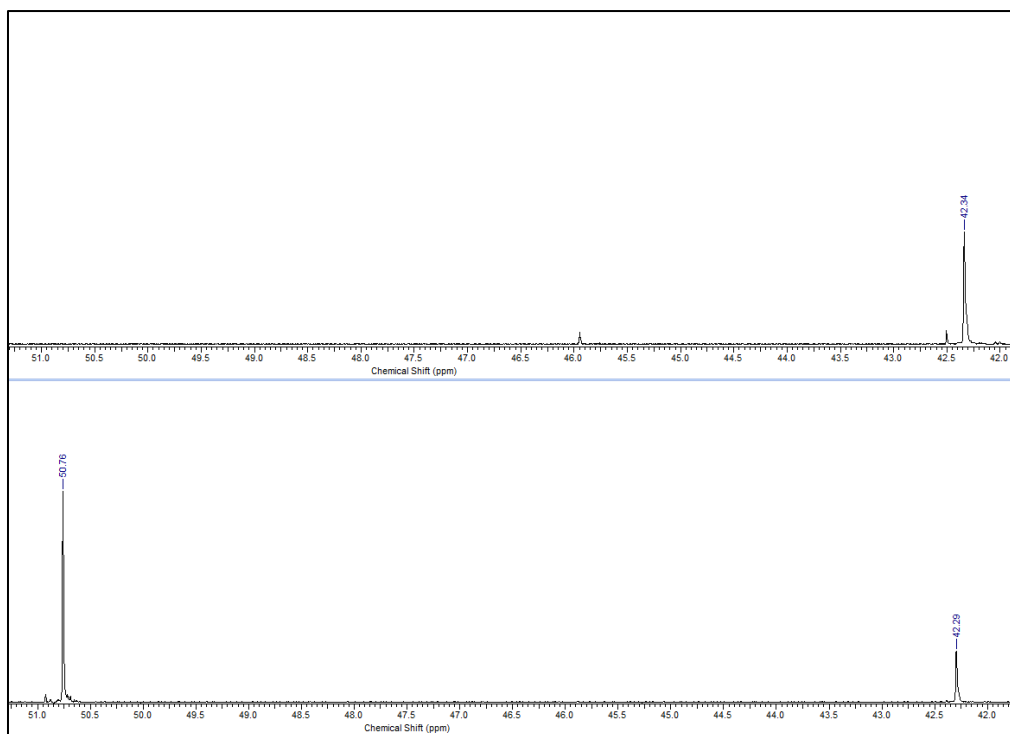


Figure 5.2: Zoom RMN- ^{13}C Polyester-CPD

Les résultats des analyses ATR-FTIR (figures 4.9 à 4.11) permettent aussi de confirmer le succès des réactions d'azoturation pour le copolymère et le polyester-CPD. Le pic des groupements azotures peut être observé à 2100 cm^{-1} , voir les figures 4.9 et 4.10. Les autres pics d'intérêt sont les liens esters, vers 1750 cm^{-1} . L'intensité du pic de ces liens est plus élevée pour le polyester, puisque ce dernier comporte plus de liens esters que le copolymère du fait de sa structure. Les liens C-O des éthers et des esters sont visibles entre 1050 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Les liens C-H peuvent être observés entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . Les liens C-Cl se retrouvent dans la zone de confirmation autour de 750 cm^{-1} , cela rend leur identification difficile étant donné que beaucoup de groupements se retrouvent dans la zone de confirmation. Cette difficulté à identifier les liens C-Cl illustre l'importance des analyses par RMN.

Les résultats d'ATR-FTIR du polyester-BNPD en contrepartie démontrent un échec de la réaction d'azoturation. En effet, lors de l'ajout de l'azoture de sodium, un dégagement de gaz a pu être observé dans le réacteur. Ce dégagement gazeux est fort probablement dû à la dégradation des groupements nitros et azotures en azote. Les résultats des analyses FTIR confirment cette hypothèse. En effet, à la figure 4.11, il est possible d'observer la disparition des groupements nitros des chaînes de polymère, les pics caractéristiques des groupements nitros, à 1560 cm^{-1} et

1375 cm^{-1} présents dans le spectre du pré-polymère avant la réaction d'azoturation sont absents dans le spectre du produit de la réaction d'azoturation. De plus, la disparition du pic caractéristique des liens C-Br présent à 750 cm^{-1} avant la réaction indique que la substitution des atomes de brome par les atomes d'azote a eu lieu. Les pics caractéristiques des C-H et C=O sont toujours présents après réactions d'azoturation. La présence de ces pics indique qu'il y a eu peu de dépolymérisation lors de la réaction malgré la dégradation des groupements énergétiques. Le produit recueilli après la réaction est à l'état solide plutôt que liquide (figure 5.3). Ce dernier est insoluble dans le dichlorométhane et le chloroforme, par conséquent, les analyses par RMN n'ont pas été effectuées après azoturation. Les résultats des analyses effectuées sur le polyester-BNPD non azoturé sont présentés à l'annexe 1.



Figure 5.3: Produit de la réaction d'azoturation du polyester-BNPD

L'échec de la réaction peut être dû aux conditions de réaction ou bien au fait que la structure du pré-polymère prévu après la réaction est instable. Une autre réaction a été tentée dans du DMF à température plus faible (60°C). Aucun produit n'a pu être récupéré, mais cela peut aussi résulter des très faibles quantités de pré-polymère employées lors de cet essai. Il n'est donc pas possible de conclure sur ce qui s'est produit suite à cette réaction.

La littérature consultée présente des réactions d'azoturation par substitution du brome pour des azotures (Athar et al., 2002) ainsi que des groupements azotures et nitro présents dans la même molécule, les groupements azotures et nitro sont toutefois rattachés à des carbones différents (Boese, Klapötke, Mayer, & Vikas, 2006). La littérature ne présentait aucun produit comportant un groupement azoture et un groupement nitro rattachés au même carbone. De plus, aucune discussion relativement à la stabilité de ces deux groupements sur le même carbone n'était présentée. Par conséquent, il est présentement impossible de conclure sur les raisons de l'échec de la réaction avec les résultats de recherche présentés.

5.1.2 Contenu énergétique

Le contenu énergétique des différents pré-polymères azoturés a été mesuré par dégradation des groupements énergétiques en DSC (figures 4.12 à 4.14). Une analyse du PAG-polyol a aussi été effectuée à des fins de comparaison. Les caractéristiques du PAG-polyol analysé sont les suivantes : $M_n \approx 5700$ g/mol, $f=2.37$.

Le contenu énergétique du copolymère est semblable à celui du PAG, mais légèrement plus faible (1700 J/g vs 2300 J/g). Cette baisse du contenu énergétique s'explique par la structure de ce dernier, en effet, le copolymère énergétique peut être considéré comme étant composé de segments de PAG ($M_n \approx 685$ g/mol) liés entre eux par des liens esters. Le dichlorure de diacide employé afin de relier les segments ensemble, le chlorure de sébacoyl, comporte 10 atomes de carbone. La présence de ces chaînes de carbone ne contenant pas de groupements énergétiques réduit le contenu en azote du copolymère vis-à-vis du PAG qui comporte environ 42% d'azote ce qui explique le contenu énergétique plus faible. Il en va de même pour le polyester-CPD énergétique. Le contenu énergétique est toutefois encore plus faible en raison du nombre réduit de groupements azotures comparativement au copolymère énergétique. Premièrement, les analyses par RMN indiquent une conversion quasi complète, il reste donc des groupements CH_2Cl sur les chaînes de pré-polymères. De plus, la structure du polyester-CPD énergétique elle-même comporte moins de groupements CH_2N_3 par unité répétitive de polymère. Une unité répétitive de copolymère comporte 24 atomes de carbone et 7 groupements CH_2N_3 en moyenne alors qu'une unité répétitive de polyester-CPD comporte un groupement CH_2N_3 pour 12 atomes de carbone dans une unité répétitive. Bien qu'une analyse de composition atomique donne des résultats précis quant à la composition exacte des pré-polymères, il est tout de même possible d'observer que le copolymère comporte plus de groupements énergétiques en analysant la structure d'une unité répétitive. L'énergie de décomposition du polyester-CPD énergétique est similaire à celle d'autres polyesters énergétiques contenant des groupements azotures (Athar et al., 2002).

La présence des deux pics dans les analyses effectuées sur le copolymère peuvent s'expliquer par la présence de liens esters et éther dans la chaîne. La structure d'une chaîne de polymère comportant des azotures a un impact sur la stabilité thermique de ces derniers. La rigidité du squelette de la chaîne de polymère a un impact sur la température de dégradation des

azotures. Ce phénomène a été observé dans divers travaux précédents. Athar et al. ont observé une température de décomposition plus faible des groupements azotures sur des polyesters azotés selon nombre de carbone présents entre les groupements esters (Athar et al., 2002). Diverses structures ont aussi été étudiées par Mohan et al., leurs recherches ont aussi démontré un impact relativement à la température de décomposition des groupements azotures par rapport à la rigidité des chaînes de polymères (Mohan, Raju, & Raju, 2004).

Afin de vérifier qu'aucun groupement ne se dégrade sur le polymère autre que les groupements énergétiques, une analyse DSC a été effectuée sur le copolymère avant azoturation. Les résultats de cette analyse ne montrent aucun pic exothermique significatif pour le copolymère non-énergétique (figure 5.4).

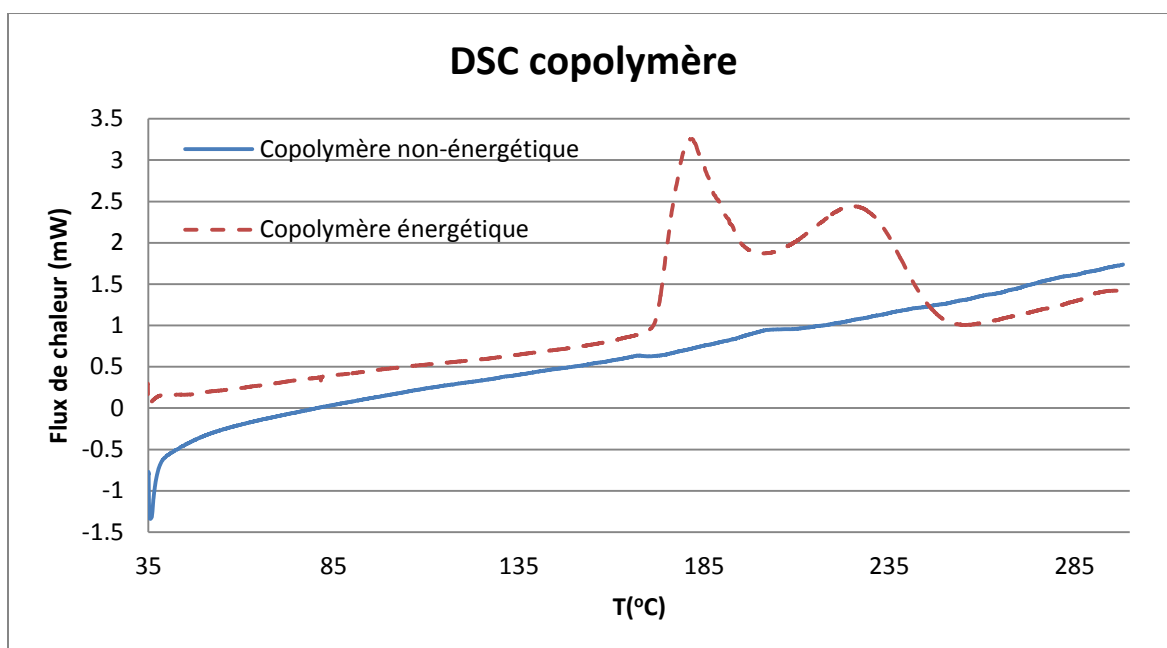


Figure 5.4: Comparaison des tests de DSC des copoly(éther/ester) énergétiques et non-énergétiques

Par conséquent, il est possible de conclure que la présence de liens éthers et ester dans le copolymère influence la température de dégradation des groupements azotures. En effet, certains groupements se retrouvent entre des liens éthers et ester alors que d'autres sont séparés par des liens éthers dans le cas du copolymère. Cela implique que certains groupements azotures sont situés dans des sections plus rigides du copolymère alors que d'autres sont situés dans des

régions plus flexibles, ce qui explique la présence de deux pics. Les deux pics sont difficilement visibles à des taux de balayage plus élevés que 2°C/min.

5.2 Synthèse des élastomères polyuréthanes énergétiques

En raison de l'échec de l'azoturation du polyester-BNPD, aucun élastomère n'a été synthétisé avec ce dernier. Des élastomères ont été synthétisés avec succès à partir du copolymère poly(éther/ester) énergétique et du polyester-CPD énergétique en utilisant la méthode « one-shot ». Toutefois, lors de la synthèse des élastomères poly(ester/uréthane), des défauts sont apparus dans les élastomères. Des bulles dues à la présence d'humidité sont apparues quelques heures après le dégazage du mélange LTI/polyester-CPD énergétique/DBTL. À cette étape de la réaction de réticulation, le mélange est trop visqueux pour permettre un dégazage. La présence de ces bulles n'a aucun impact sur les tests de biodégradabilité, de caractérisation de fraction soluble et d'analyses par FTIR. Toutefois, la présence de défauts dans l'élastomère empêche les analyses par DMA puisque l'échantillon n'est pas uniforme. Par conséquent, aucune analyse par DMA n'a été effectuée sur les élastomères poly(ester/uréthane).

La T_g des élastomères a été mesurée par DSC (figures 4.17 et 4.18) ainsi que par DMA (figure 4.15) dans le cas des élastomères copoly(éther/ester/uréthane). Une T_g de -43°C a été observée pour le copoly(éther/ester/uréthane) en DSC, la T_g du copoly(ester/uréthane) mesurée par DSC est de -50°C. La différence dans les températures de transition vitreuse s'explique par la différence des structures des pré-polymères énergétiques. Le copoly(éther/ester) comporte de plus grandes quantités de groupements azotures, ces derniers ont une influence sur la mobilité des chaînes de polymère en raison de l'encombrement stérique et de la flexibilité des chaînes qui diffèrent entre les deux élastomères (Cowie, 2007). Les valeurs de T_g obtenues par DSC sont similaires à celles retrouvées dans la littérature pour des élastomères comportant du PAG (Min, 2008). Ces dernières sont toutefois plus faibles que celles reportées pour des élastomères énergétiques biodégradables ayant une structure similaire (Cossu et al., 2011).

Des différences peuvent être observées au niveau de la T_g mesurée par DMA des élastomères copoly(éther/ester/uréthane). Les différentes valeurs de T_g mesurées sont présentées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.1: T_g copoly(éther/ester/uréthane)

| T_g (DSC) | T_g (maximum $\tan\delta$) | T_g (maximum G'') | T_g (début de la pente G') |
|-------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| -43°C | -33°C | -36°C | -42°C |

Une différence maximale de 10°C peut être observée pour les différentes T_g mesurées. Cette différence dans les valeurs est en accord avec les différences observées dans la littérature selon la méthode de mesure de la T_g et vient corroborer la valeur de la T_g obtenue par DSC.

Le module de conservation du copoly(éther/ester/uréthane) est de 2700 MPa vers les -60°C, soit sous la T_g où la structure du polymère et le poids moléculaire affectent les propriétés mécaniques (Cowie, 2007). Le plateau caoutchoutique est atteint vers 30°C où le module de conservation atteint des valeurs autour de 0.22 MPa. Ces valeurs indiquent des propriétés mécaniques assez faibles à température ambiante et se situent près des valeurs rapportées par Cossu et al. (Cossu et al., 2011). Les différences principales entre l'élastomère énergétique étudié par Cossu et al. se situent au niveau des réactifs employés lors de la formation des élastomères de polyuréthane. Les deux élastomères sont formés à partir du copolymère, cependant l'isocyanate est différent (LTI vs LDI) ce qui élimine aussi le besoin d'utiliser du PCL-triol afin d'obtenir un réseau tridimensionnel lors de la réaction de réticulation. La structure de l'élastomère poly(éther/ester/uréthane) se rapproche plus de celle d'un élastomère formé à partir de PAG que celle d'un l'élastomère composé de copolymère/PCL/LDI.

Le poids moléculaire du copolymère utilisé afin de synthétiser les élastomères est aussi plus faible que celui utilisé par Cossu et al. Comme le module est influencé par le poids moléculaire du pré-polymère, le poids moléculaire plus faible de ce dernier explique la différence dans les modules en plus de l'absence des différences dans la structure de l'élastomère.

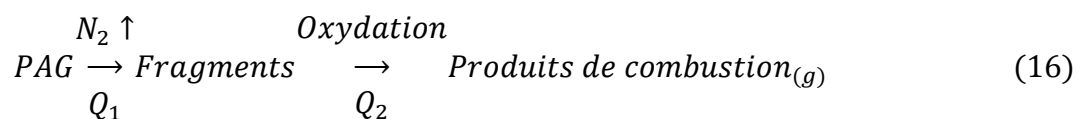
5.2.1 Contenu énergétique

Le contenu énergétique des élastomères a été mesuré par DSC, les résultats sont présentés aux figures 4.19 et 4.20. L'énergie de dégradation associée aux groupements azotures est similaire à celle observée pour les pré-polymères. Les valeurs légèrement plus faibles peuvent

être attribuées à l'ajout de l'isocyanate afin de former les liens uréthane qui réduisent légèrement la fraction massique des azotures.

La forme des pics observés est la même pour les élastomères et pré-polymères utilisés lors de la synthèse des élastomères. Cependant, les pics de dégradation sont présents à des températures plus faibles. Des températures de dégradation plus faibles d'environ 20°C-25°C peuvent être observées sur les analyses par DSC. Ces résultats démontrent l'impact de la structure moléculaire sur la température de dégradation. La présence des liens uréthane et du LTI induit une baisse des températures de dégradation des élastomères.

Les résultats de la caractérisation du contenu énergétique par bombe calorimétrique donnent des énergies de combustion beaucoup plus élevées que celles de dégradation des groupements azotures. En effet, lors des analyses de caractérisation de l'énergie de combustion, la combustion complète des élastomères sous oxygène pur a été évaluée plutôt que la dégradation des azotures en l'absence d'oxygène comme pour les analyses par DSC. Les énergies de combustion totales pour les deux élastomères sont similaires, environ 25 kJ dans les deux cas. La combustion complète des élastomères a aussi pu être observée. Lors de tous les tests de caractérisation de l'énergie de combustion, aucun résidu solide n'a été retrouvé dans la chambre de combustion. Un mécanisme de combustion du PAG a été proposé par Hori (Hori & Kimura, 1996). Ce mécanisme comporte deux réactions principales, une première dégradation des azotures en azote et fragments de polymères et une réaction de combustion impliquant ce qui reste du polymère.



Le même mécanisme de dégradation est suggéré pour les élastomères à l'étude.

Les résultats des tests de bombe calorimétrique suggèrent que lors d'une combustion complète, le contenu en azoture a un impact assez faible sur l'énergie totale de combustion. Toutefois, les groupements azotures ont la particularité de libérer de grandes quantités d'azote lorsqu'ils se dégradent. Comme la fonction de génération de gaz de combustion est une particularité importante, la quantité d'azotures contenue dans l'élastomère revêt tout de même

une importance au niveau de la performance en tant que générateur de gaz et donc en tant que propulsif.

5.3 Caractérisation de la biodégradabilité

La biodégradabilité des élastomères a été évaluée par des tests de dégradation dans le compost. La dégradation des élastomères a été évaluée pour des temps variant de 5 à 20 jours. Les tests ont été effectués à 55°C et 60% de la capacité de rétention d'eau au champ.

L'absorption d'eau des échantillons lors de la dégradation est facilement observable due au changement de couleur des échantillons et est présentée à la figure 5.5. Ces derniers ont pris une couleur blanchâtre après quelques jours passés dans le compost. Après 5 jours, les échantillons ont subi un changement complet de couleur ce qui indique que l'absorption d'eau n'est pas un facteur limitant pour la plupart des temps de dégradation.



Figure 5.5: Changement de couleur des échantillons

Une tendance linéaire peut être observée au niveau de la perte de masse des deux élastomères (figure 4.21). L'élastomères copoly(ester/uréthane) semble se dégrader plus

rapidement que l'élastomère copoly(éther/ester/uréthane), toutefois il est difficile d'évaluer la perte de masse exacte des échantillons de copoly(éther/ester/uréthane) en raison de l'erreur sur les mesures. Cette erreur est due à la présence de compost s'étant lié aux échantillons. Lors du nettoyage des échantillons, il s'est avéré impossible de retirer la totalité du compost des échantillons de copoly(éther/ester/uréthane) sans détruire les échantillons. La dégradation est observable visuellement tel que démontré par les figures 4.22 et 4.23. La dégradation se voit initialement en surface où cette dernière devient plus rugueuse et l'attaque due à la dégradation est observable par la présence de crevasses apparaissant à la surface. En début de dégradation, aucun changement du volume de l'échantillon n'est observé. Par conséquent en début de dégradation, les échantillons subissent une érosion de volume, à des temps plus élevés, 15 et 20 jours, la taille des échantillons commence légèrement à changer. La dégradation des élastomères copoly(éther/ester/uréthane) atteint environ les 5% après 20 jours, alors que la dégradation des échantillons de poly(ester/uréthane) atteint 7% de masse perdue après une période de 15 jours.

La dégradation observée en perte de masse est tout de même assez restreinte sur une période de 20 jours. L'effet des groupements azotures est visible relativement au temps de dégradation. Une étude précédente a démontré que les groupements azotures avaient pour effet de ralentir la dégradation d'élastomères polyuréthanes (Cossu, 2009). Ce ralentissement de la dégradation est attribuable à la stabilité des groupements azoture à la dégradation ainsi qu'à l'encombrement stérique encouru par la présence de ces groupements ce qui rend l'attaque des liens esters plus difficile.

La fraction soluble des échantillons a aussi été caractérisée (figure 4.24). Dans les deux cas, un plafond de la fraction soluble peut être observé lors de la dégradation. L'augmentation de la fraction soluble des échantillons de copoly(ester/uréthane) est beaucoup plus marquée que celle du copoly(éther/ester/uréthane), bien que la fraction soluble de ce dernier soit plus élevée pour les mêmes temps de dégradation. Ce type de comportement indique que les élastomères copoly(ester/uréthane) se dégradent à une plus grande vitesse que les élastomères copoly(éther/ester /uréthane).

La spectroscopie infrarouge est une technique déjà utilisée afin d'étudier les changements dans la chimie des polymères lors de leur dégradation (Cossu et al., 2011; de Oliveira, Diniz, Kawamoto, Dutra, & Keicher, 2006; McCarthy et al., 1997). Le FTIR-PAS a été choisi puisque

ce dernier permet de caractériser la structure chimique sur une épaisseur de quelques microns dans les échantillons. Cela permet de minimiser les erreurs encourues par le compost présent à la surface des échantillons. De plus, le FTIR-PAS ne nécessite aucun contact entre la cellule d'analyse et l'échantillon. Cependant, cette technique d'analyse dépend du transfert de chaleur et comme la structure chimique des échantillons change lors de la dégradation de ces derniers, les propriétés de transfert de chaleur changent elles aussi, par conséquent; une quantification exacte ne peut être faite. Il est tout de même pertinent d'observer les changements au niveau des différents groupements présents dans les élastomères lors de la dégradation.

Les figures 4.25 et 4.26 présentent les résultats des analyses FTIR-PAS pour les échantillons d'élastomères aux différents temps de dégradation. Il est possible d'observer une baisse de l'intensité des pics des groupements azotures et ester avec la dégradation des échantillons. La différence est facilement observable entre les échantillons à temps 0 et les échantillons dégradés. Toutefois, en raison de la dégradation assez faible des échantillons, les changements entre les divers temps de dégradation sont plus difficilement observables sur les figures. Un autre changement intéressant est observable pour les élastomères copoly(ester/uréthane). Une augmentation de l'intensité du pic vers 3300 cm^{-1} correspondant aux liens uréthane et aux alcools est aussi observable. L'augmentation de ce pic est due à la disparition de la fraction soluble ainsi qu'au clivage des liens esters et azoture lors de la dégradation. Le clivage des liens esters entraîne la formation de groupements alcools ce qui confirme qu'il y a eu hydrolyse et expose aussi les liens uréthane. Une tendance similaire est observable pour le copoly(éther/ester/uréthane), mais cette dernière n'est pas aussi significative et marquée que dans le cas des élastomères poly(ester/uréthane).

Afin d'évaluer les changements dans les groupements azotures et les groupements ester des échantillons dégradés, les pics représentatifs de ces groupements ont été intégrés puis normalisés par rapport à l'intensité du pic des groupements $-\text{CH}_2-$. Cette normalisation permet de minimiser les effets observés par le changement au niveau du transfert de chaleur puisque les liens C-C entre les groupements $-\text{CH}_2-$ présents sur la chaîne de polymère sont parmi les derniers à se dégrader en raison de leur stabilité.

La figure 5.6 présente le ratio des groupements azotures et esters normalisés (azotures/esters) selon le temps de dégradation. La tendance observée indique que les

groupements azotures ont un effet limitant sur la vitesse de dégradation des échantillons. En effet, la baisse du ratio azotures/esters démontre que les groupements azotures doivent se dégrader afin de faciliter l'hydrolyse des groupements esters. Ce phénomène est dû à l'encombrement stérique encouru par la présence des groupements azotures qui a un effet limitant sur la diffusion d'eau vers les groupements esters présent dans le squelette des élastomères.

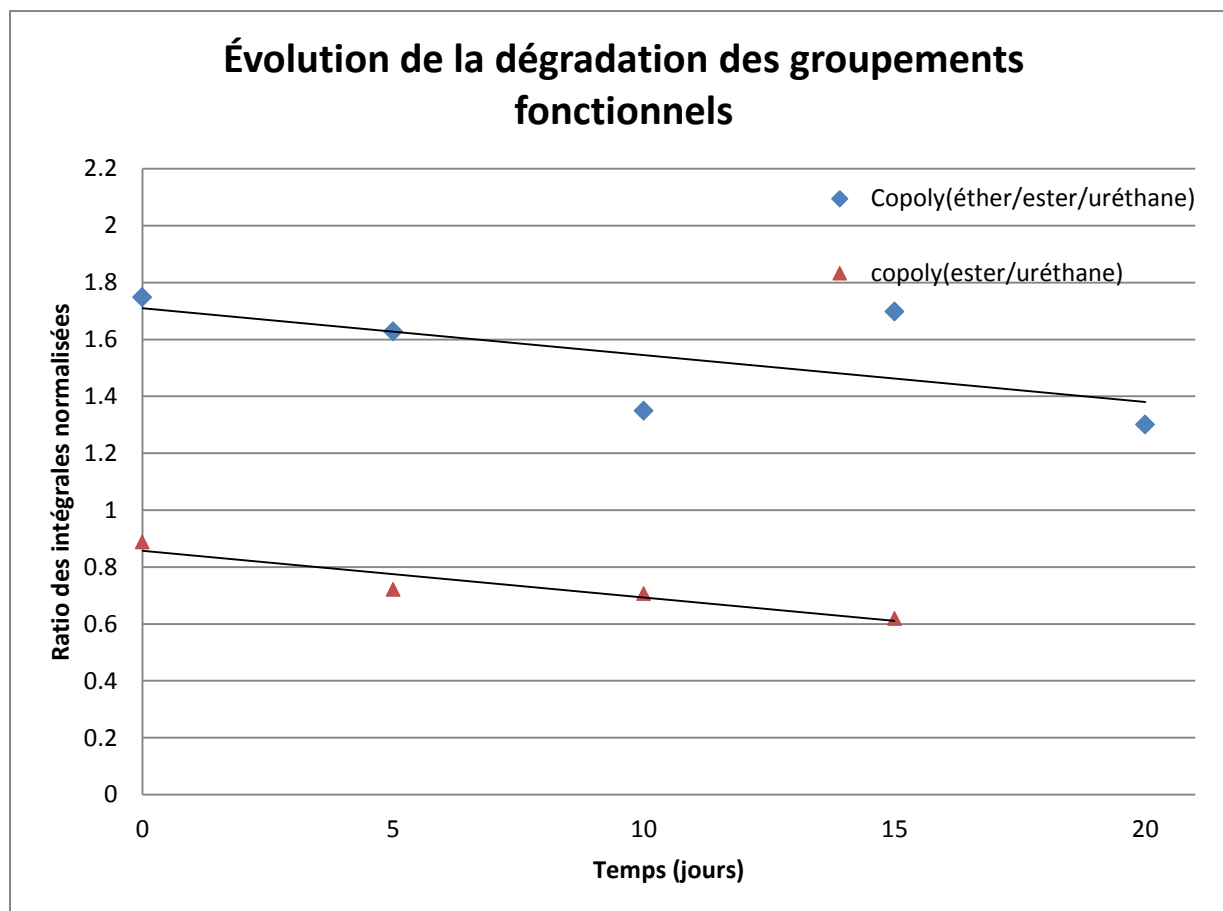


Figure 5.6: Ratio des groupements fonctionnels FITR-PAS

5.4 Discussion générale

Des trois pré-polymères synthétisés, seulement deux ont pu être azoturés avec succès, les énergies de décomposition des groupements azotures observées pour les deux pré-polymères azoturés sont similaires à celle de matériaux énergétiques étudiés dans d'autres travaux de recherches. Le copoly(éther/ester) présente une énergie de décomposition des groupements azotures (1724 J/g) similaire à celle du PAG (2531 J/g), alors que le polyester-CPD azoturé

présente une énergie de décomposition (614 J/g) similaire à celle du PAP-M (723 J/g) étudié par Athar (Athar et al., 2002).

Les résultats des analyses des propriétés physiques et des températures de transition vitreuse des élastomères, T_g autour de -40°C et -50°C , sont eux aussi similaires aux propriétés d'autres élastomères énergétiques. Il est raisonnable d'affirmer que les propriétés mécaniques des élastomères ne sont pas un obstacle à l'utilisation de ce type d'élastomères en tant que liant pour la formulation de propulsifs.

Finalement, la biodégradabilité des élastomères a pu être confirmée, cette dernière bien que peu élevée est tout de même facilement observable. Les photos des élastomères à différents temps de dégradation permettent de confirmer la biodégradabilité des élastomères. Les mesures de perte de masses comportent une erreur assez grande ($>50\%$), mais la tendance à la dégradation peut elle aussi être observée. Les résultats des tests de caractérisation de la fraction soluble et de FTIR-PAS confirment eux aussi la biodégradabilité des échantillons. De plus, la dégradation a été effectuée dans du compost au lieu de sols prélevés dans des champs d'entraînement militaires. Par conséquent, la vitesse de dégradation anticipée dans des sols où la flore microbienne a déjà été exposée à des matériaux énergétiques est anticipée comme étant plus élevée pour des conditions de dégradation identiques.

CONCLUSION

L'objectif de ce projet était de synthétiser et de caractériser les propriétés énergétiques de divers élastomères énergétiques ainsi que leur biodégradabilité. Le contenu énergétique des élastomères est similaire à d'autres élastomères énergétiques. Toutefois, celui du copoly(ester/uréthane) est beaucoup plus faible que celui du copoly(éther/ester/uréthane) ou du PAG. Le contenu énergétique du copoly(ester/uréthane) est tout de même adéquat pour la formulation de propulsifs.

L'échec de l'azoturation du polyester-BNPD n'a pas permis d'évaluer la biodégradabilité d'élastomères énergétiques nitrés. Cette dernière est anticipée comme étant plus faible vu la faible biodégradabilité d'autres composés nitrés, mais comme elle n'a pu être évaluée, la biodégradabilité d'élastomères nitrés reste pour l'instant au niveau d'une hypothèse.

La biodégradabilité de deux élastomères a pu être démontrée et caractérisée. Cette dernière est faible à environ 7% de masse perdue après 15 et 20 jours pour les différents élastomères. Malgré la faible biodégradabilité sur de courtes périodes, si ces élastomères sont employés dans la formulation de propulsifs, ce seront surtout des résidus qui se retrouveront dans l'environnement et ces derniers sont susceptibles de se dégrader plus rapidement en raison de leur plus petite taille. De plus, la biodégradabilité a été évaluée dans du compost où la flore microbienne n'a préalablement pas été exposée à des matériaux énergétiques, contrairement aux sites d'entraînement militaires.

Bien que les élastomères soient biodégradables, ces derniers ont été développés pour servir en tant que liant. Afin de synthétiser des propulsifs biodégradables à partir de ces derniers, il sera important que les autres matières entrant dans la formulation des propulsifs le soient elles aussi ou bien qu'elles soient entièrement consommées lors de l'utilisation, sinon les élastomères se dégraderont et les autres matériaux présents s'accumuleront dans les sols. Par conséquent, tous les éléments nécessaires à la fabrication d'un propulsif pouvant être considéré comme étant sans dommage pour l'environnement ne sont pour l'instant pas encore réunis. Cependant, ce projet est un avancement dans le domaine.

RECOMMANDATIONS

Refaire les synthèses avec un dichlorure de diacide plus court afin de maximiser le contenu énergétique. En effet, l'utilisation du chlorure de sébacoyl (10 carbones) induit la présence de segments non énergétiques assez longs. Un dichlorure de diacide tel que le chlorure de malonyl (3 carbones) permettrait d'augmenter le ratio de groupements azotures par atome de carbone.

Refaire la synthèse du polyester-BNPD à différentes conditions de réaction dans le DMSO et le DMF afin de déterminer la raison de l'échec de la réaction dans le présent travail. Étant donné l'impossibilité de confirmer la raison de l'échec de l'azoturation du polyester-BNPD, refaire la réaction dans un solvant différent et à des températures plus faibles permettrait de déterminer si une réaction d'azoturation est possible.

Refaire la synthèse d'un polyester nitré afin de comparer la dégradation d'élastomères azotés et nitrés. L'élastomère synthétisé avec le polyester-BNPD azoté aurait permis d'étudier l'effet des groupements nitros sur la biodégradabilité.

Augmenter le temps de dégradation des échantillons dans le compost. Étant donné la faible dégradation des élastomères sur 20 jours, les travaux futurs devraient inclure des temps de dégradation plus longs, par exemple 60 jours.

Évaluer la biodégradabilité des élastomères dans du sol provenant de champs de tir en raison de la flore microbienne exposée à des résidus de matières énergétiques.

Caractériser les propriétés mécaniques du copoly(ester/uréthane). La présence de bulles emprisonnées dans les élastomères a empêché d'effectuer des analyses par DMA. Il serait intéressant de synthétiser des élastomères ayant la même structure sans défaut afin d'en évaluer les propriétés mécaniques.

Investiguer l'effet de la proximité des groupements ester et éther sur la stabilité thermique des groupements azotures. Deux pics de décomposition des groupements azotures ont été observés pour le copoly(éther/ester) azoté. Ceux-ci sont dus à la présence de liens esters et des chaînes de carbone flexibles provenant du chlorure de sébacoyl. Il serait intéressant d'évaluer l'impact de ces deux facteurs indépendamment.

Du compost s'est lié à certains échantillons provoquant une erreur dans les mesures de perte de masse des tests de biodégradabilité. En plaçant les échantillons à l'intérieur d'une enveloppe non dégradable, mais perméable à l'eau, à la flore microbienne présente dans le compost ainsi qu'aux oligomères résultant de l'hydrolyse, il serait possible de minimiser cet effet. Il serait important de considérer d'apporter cette modification aux essais de biodégradabilité futurs.

BIBLIOGRAPHIE

- Acar, N. (2001). Synthesis and swelling characteristics of poly(4-vinylpyridine) gels crosslinked by irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(11), 2609-2614. doi:10.1002/app.1703
- Adhikari, R., Gunatillake, P. A., Griffiths, I., Tatai, L., Wickramaratna, M., Houshyar, S., Carbone, T. (2008). Biodegradable injectable polyurethanes: Synthesis and evaluation for orthopaedic applications. *Biomaterials*, 29(28), 3762-3770. doi:10.1016/j.biomaterials.2008.06.021
- Agic, A., & Bajsic, E. G. (2007). Strategy for kinetic parameter estimation - Thermal degradation of polyurethane elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(2), 764-772. doi:10.1002/app.25040
- Agrawal, J. P. (2005). Some new high energy materials and their formulations for specialized applications. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 30(5), 316-328. doi:10.1002/prep.200500021
- Andrady, A. L. (1994). Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C34(1), 25-76.
- ASTM International. (2003). Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. ASTM International, ASTM D5988-03.
- ASTM International. (2010). Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation. ASTM International, ASTM E222-10.
- ASTM International. (2011). Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures. ASTM International, ASTM D5338-11.
- ASTM International. (2011). Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols. ASTM International, ASTM D4662-08(2011)e1.
- Athar, J., Borah, P., Mukundan, T., Sarwade, D. B., & Asthana, S. N. (2002). Synthesis and Characterization of Polyesters Containing Azide Group. *Journal of Polymer Materials*, 19, 183-188.
- Barikani, M., Honarkar, H., & Barakini, M. (2009). Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers Based on Chitosan and Poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3157-3165.
- Barone, J. R., & Arian, O. (2007). Composting and biodegradation of thermally processed feather keratin polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 92(5), 859-867. doi:10.1016/j.polyimdegadstab.2007.01.030
- Bastioli, C. (2005). Handbook of Biodegradable Polymers (ed. by Smithers Rapra Technology).

- Bernstein, A., Adar, E., Nejdat, A., & Ronen, Z. (2011). Isolation and characterization of RDX-degrading *Rhodococcus* species from a contaminated aquifer. *Biodegradation*, 22(5), 997-1005. doi:10.1007/s10532-011-9458-0
- Boese, R., Klapötke, T. M., Mayer, P., & Vikas, V. (2006). Synthesis and Characterization of 1-Azido-2-Nitro-Azapropene and 1-Nitrotetrazolato-2-Nitro-2-Azapropene. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31(4), 263-268.
- Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., & Bloch, D. R. (2005). *Polymer Handbook* (4th Edition) la dir. de.): John Wiley & Sons.
- Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2005). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Berlin, New York: Springer.
- Brochu, S., & Ampleman, G. (1996). Synthesis and characterization of glycidyl azide polymers using isotactic and chiral poly(epichlorohydrin)s. *Macromolecules*, 29(17), 5539-5545. doi:10.1021/ma951839f
- Choi, G. B., Kim, G. S., Kim, H. S., Lee, S. J., Lee, S., Kim, H., . . . Choi, K. (1996). KR97042644-A; US5863980-A.
- Christenson, E. M., Patel, S., Anderson, J. M., & Hiltner, A. (2006). Enzymatic degradation of poly(ether urethane) and poly(carbonate urethane) by cholesterol esterase. *Biomaterials*, 27(21), 3920-3926. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.03.012
- Clausen, J., Robb, J., Curry, D., & Korte, N. (2004). A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environmental Pollution*, 129(1), 13-21. doi:10.1016/j.envpol.2003.10.002
- Clausen, J. L., Scott, C., & Osgerby, I. (2011). Fate of nitroglycerin and dinitrotoluene in soil at small arms training ranges. *Soil and Sediment Contamination*, 20(6), 649-671. doi:10.1080/15320383.2011.594108
- Clemiston, I. R. (2008). *Castable polyurethane elastomers*: Boca:Raton CRC Press.
- Colclough, M. E., Desai, H., Millar, R. W., Paul, N. C., Stewart, M. J., & Golding, P. (1994). Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives. *Polymers for Advanced Technologies*, 5(9), 554-560. doi:10.1002/pat.1994.220050914
- Controlled Pyrolysis of the New Energetic Binder Azide Polyester PAP-G. (1997).
- Cossu, C. (2009). *Early Development of an Energetic Biodegradable Thermoset Elastomer*. (M.Sc.A.), École Polytechnique de Montréal, Qc., Canada.
- Cossu, C., Heuzey, M.-C., Lussier, L.-S., & Dubois, C. (2011). Early development of a biodegradable energetic elastomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6), 3645-3657. doi:10.1002/app.33063
- Cowie, J. M. G. (2007). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (3rd^e éd.). New York.
- de Oliveira, J. I. S., Diniz, M. F., Kawamoto, A. M., Dutra, R. C. L., & Keicher, T. (2006). MIR/NIR/FIR Characterization of Poly-AMMO and Poly-BAMO and their Precursors as Energetic Binders to be Used in Solid Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31(5), 395-400. doi:10.1002/prop.200600054

- Degée, P., & Dubois, P. (2000). Polylactides *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471238961.polydubo.a01
- Ding, T., Liu, Q., Shi, R., Tian, M., Yang, J., & Zhang, L. (2006). Synthesis, characterization and in vitro degradation study of a novel and rapidly degradable elastomer. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 733-739. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.007
- Dontsova, K. M., Pennington, J. C., Hayes, C., imunek, J., & Williford, C. W. (2009). Dissolution and transport of 2,4-DNT and 2,6-DNT from M1 propellant in soil. *Chemosphere*, 77(4), 597-603. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.05.039
- Dubois, C., Ampleman, G., Thiboutot, S., Greer, C. W., Hawari, J., & Sunahara, G. (1997). Bioremediation of RDX-contaminated soil: A preliminary field trial. *Proceedings of the 1997 Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, June 8, 1997 - June 13, 1997, Toronto, Can.* Air & Waste Management Assoc.
- Dubois, C., Desilets, S., Nadeau, G., & Gagnon, N. (2003). Chemical kinetics and heat transfer issues for a safe bench scale production of partially triazole substituted glycidyl azide polymer (GAP). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 28(3), 107-113. doi:10.1002/prop.200390016
- Dubois, C., & Perreault, F. (2002). Shelf life prediction of propellants using a reaction severity index. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 27(5), 253-261. doi:10.1002/1521-4087(200211)27:5<253::aid-prop253>3.0.co;2-8
- Dyckhoff, H., & Pommer, E. H. (1987). RESISTANCE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANES TO MICROORGANISMS. *Kunststoffe - German Plastics*, 77(6), 16-18.
- Erdmann, L., & Uhrich, K. E. (2000). Synthesis and degradation characteristics of salicylic acid-derived poly(anhydride-esters). *Biomaterials*, 21(19), 1941-1946. doi:10.1016/s0142-9612(00)00073-9
- Estrella, S. (2000). Determination du pH d'un échantillon de tourbe à l'aide d'un pHmètre (à dir. de.). Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Qc., Canada: Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites.
- Francis, A. U., Venkatachalam, S., Kanakavel, M., Ravindran, P. V., & Ninan, K. N. (2003). Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators. *European Polymer Journal*, 39(4), 831-841. doi:10.1016/s0014-3057(02)00302-6
- Frankel, M. B., & Flanagan, J. E. (1980). DE2945383-A1; BE879858-A; DE2945383-A; NO7903718-A; SE7909027-A; US4268450-A; CA1140296-A; CH644877-A; DE2945383-C; IT1164732-B.
- Frankel, M. B., Grant, L. R., & Flanagan, J. E. (1992). Historical development of glycidyl azide polymer. *Journal of Propulsion and Power*, 8(3), 560-563.
- Frisch, K. C., & Rumao, L. P. (1970). Catalysis in Isocyanate Reactions. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 5(1), 103-149. doi:10.1080/15583727008085365

- Gans, P., & Gill, J. B. (1984). Smoothing and Differentiation of Spectroscopic Curves Using Spline Functions. *Appl. Spectrosc.*, 38(3), 370-376.
- Gaur, B., Lochab, B., Choudhary, V., & Varma, I. K. (2003). Azido Polymers - Energetic Binders for Solid Rocket Propellants. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 43(4), 505-545. doi:10.1081/mc-120025976
- Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W., & Sakai, K. (2000). Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(12), 2575-2580. doi:10.1002/1097-4628(20000919)77:12<2575::aid-app30>3.0.co;2-1
- Gilding, D. K., & Reed, A. M. (1979). BIODEGRADABLE POLYMERS FOR USE IN SURGERY - POLYGLYCOLIC/POLY(ACTIC ACID) HOMO- AND COPOLYMERS - 1. *Polymer*, 20(12), 1459-1464. doi:10.1016/0032-3861(79)90009-0
- Goldberg, D. (1995). Review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone). *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(2), 61-61.
- Gopferich, A. (1996). Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 17(2), 103-114. doi:10.1016/0142-9612(96)85755-3
- Guelcher, S. A., Srinivasan, A., Dumas, J. E., Didier, J. E., McBride, S., & Hollinger, J. O. (2008). Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates. *Biomaterials*, 29(12), 1762-1775. doi:10.1016/j.biomaterials.2007.12.046
- Hassan, M. K., Mauritz, K. A., Storey, R. F., & Wiggins, J. S. (2006). Biodegradable aliphatic thermoplastic polyurethane based on poly(-caprolactone) and L-lysine diisocyanate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 44(9), 2990-3000. doi:10.1002/pola.21373
- He, X., Zhai, Z., Wang, Y., Wu, G., Zheng, Z., Wang, Q., & Liu, Y. (2012). New method for coupling collagen on biodegradable polyurethane for biomedical application. doi:10.1002/app.36742
- Hettrich, W., & Becker, R. (1997). New isocyanates from amino acids. *Polymer*, 38(10), 2437-2445. doi:10.1016/s0032-3861(96)00798-7
- Ho, S. Y. (1997). Viscoelastic response of solid rocket motor components for service life assessment. *Journal of Materials Science*, 32(19), 5155-5161.
- Hori, K., & Kimura, M. (1996). Combustion Mechanism of Glycidyl Azide Polymer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 21(3), 160-165. doi:10.1002/prop.19960210310
- Ionescu, M. (2005). Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes (la dir. de.): Smithers Rapra Technology.
- Ivanova, T., Panaiotov, I., Boury, F., Proust, J. E., Benoit, J. P., & Verger, R. (1997). Hydrolysis kinetics of poly(D,L-lactide) monolayers spread on basic or acidic aqueous subphases. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 8(4-5), 217-225. doi:10.1016/s0927-7765(96)01331-8
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., & Lonergan, G. (2005). Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of

- biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(3), 231-251. doi:10.1007/s10924-005-4758-2
- Jun, H. S., Kim, B. O., Kim, Y. C., Chang, H. N., & Woo, S. I. (1994). Synthesis of copolyester containing poly(ethylene terephthalate) and poly(-caprolactone) units, and its biodegradability. *Proceedings of the 3rd International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, Nov 9 - 11 1993, Osaka, Japan.*(pp. 498-498): Elsevier Science Publ Co Inc.
- Jurga, J., Voelkel, A., & Strzemiescka, B. (2009). Application of different analytical methods used in the study of the cross-linking of resins in intermediate-product used in manufacturing of abrasive articles. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(6), 3305-3312. doi:10.1002/app.29840
- Keicher, T., Kuglstatte, W., Eisele, S., Wetzel, T., & Krause, H. (2009). Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP) with bis-propargyl-succinate (II). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34(3), 210-217. doi:10.1002/prep.200900001
- Kricheldorf, H. R., Gao, Q., Buzin, P., & Schwarz, G. (2008). Aliphatic Polyesters of Butyne-1,4-Diol. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 385-392.
- Król, P. (2008). Linear Polyurethanes - Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applicationsla dir. de.): VSP - An imprint of BRILL.
- Kubota, N., Katoh, K., & Nakashita, G. (1991). Combustion mechanism of GAP/AN propellants. *22nd International Annual Conference on ICT 1991, July 2, 1991 - July 5, 1991, Karlsruhe, Ger.*(pp. 42.41-42.49): Publ by Fraunhofer-Inst fuer Treib- und Explosivstoffe.
- Kubota, N., & Sonobe, T. (1988). Combustion mechanism of azide polymer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 13(6), 172-177.
- Kyowa, Y. (2002). JP2002003462-A.
- Leduc, M. (2002). Capacité de rétention d'eau au champ. École Polytechnique de Montréal, Montreal, Qc., Canada: Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites.
- Leinsky, D., Fritz, J., & Braun, R. (2005). Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions.(Vol. 96, pp. 197-201): Elsevier Ltd. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.008> doi: 10.1016/j.biortech.2004.05.008
- Li, S., & McCarthy, S. (1999). Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, 20(1), 35-44. doi:10.1016/s0142-9612(97)00226-3
- Linear polyethers - having pendant azo dimethyl gps. (1970). US3645917-A.
- Liu, Q., Tian, M., Ding, T., Shi, R., & Zhang, L. (2005). Preparation and characterization of a biodegradable polyester elastomer with thermal processing abilities. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(5), 2033-2041. doi:10.1002/app.22397
- Luman, J. R., Wehrman, B., Kuo, K. K., Yetter, R. A., Masoud, N. M., Manning, T. G., . . . Bruck, H. A. (2007). Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients. *31st International Symposium on Combustion, August 5, 2006 - August 11, 2006, Heidelberg, Germany.*(Vol. 31 II, pp.

- 2089-2096): Elsevier Ltd. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.024> doi: 10.1016/j.proci.2006.07.024
- Luo, S.-G., Tan, H.-M., Zhang, J.-G., Wu, Y.-J., Pei, F.-K., & Meng, X.-H. (1997). Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(6), 1217-1225. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19970808)65:6<1217::aid-app17>3.0.co;2-q
- Manu, S. K., Sekkar, V., Scariah, K. J., Varghese, T. L., & Mathew, S. (2008). Kinetics of glycidyl azide polymer-based urethane network formation. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 908-914. doi:10.1002/app.28639
- Martel, R., Mailloux, M., Gabriel, U., Lefebvre, R., Thiboutot, S., & Ampleman, G. (2009). Behavior of energetic materials in ground water at an anti-tank range. *J Environ Qual*, 38(1), 75-92. doi:10.2134/jeq2007.0606
- McCarthy, S. J., Meijs, G. F., Mitchell, N., Gunatillake, P. A., Heath, G., Brandwood, A., & Schindhelm, K. (1997). In-vivo degradation of polyurethanes: transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy. *Biomaterials*, 18(21), 1387-1409. doi:10.1016/s0142-9612(97)00083-5
- Milanese, A. C., Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., & Shigue, C. Y. (2011). Cure kinetic of castor oil-based polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 3168-3171. doi:10.1002/app.34333
- Min, B. S. (2008). Characterization of the plasticized GAP/PEG and GAP/PCL block copolyurethane binder matrices and its propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(2), 131-138. doi:10.1002/prep.200700241
- Min, B. S., Park, Y. C., & Yoo, J. C. (2012). A study on the triazole crosslinked polymeric binder based on glycidyl azide polymer and dipolarophile curing agents. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 37(1), 59-68. doi:10.1002/prep.201000127
- Min, S. B. (2008). Characterization of the Plasticized GAP/PEG and GAP/PCL Block Copolyurethane Binder Matrices and its Propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(2), 131-138.
- Mohan, Y. M., Raju, M. P., & Raju, K. M. (2004). Synthesis, spectral and DSC analysis of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(5), 2157-2163. doi:10.1002/app.20682
- Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(8-9), 762-798. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017
- Nakajima-Kambe, T., Shigeno-Akutsu, Y., Nomura, N., Onuma, F., & Nakahara, T. (1999). Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(2), 134-140. doi:10.1007/s002530051373
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4th^e éd.). Hoboken, New Jersey.
- Odian, G. G. (1994). *La polymérisation : principes et applications*. Paris: Polytechnica.
- Okada, M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27(1), 87-133. doi:10.1016/s0079-6700(01)00039-9

- Pagga, U. (1997). Testing biodegradability with standardized methods. *Chemosphere*, 35(12), 2953-2972. doi:10.1016/s0045-6535(97)00262-2
- Painter, P. C., & Coleman, M. M. (1997). *Fundamentals of Polymer Science* (2nd^e éd.). Boca Raton, New York.
- Perreault, N. N., Halasz, A., Manno, D., Thiboutot, S., Ampleman, G., & Hawari, J. (2012). Aerobic mineralization of nitroguanidine by Variovorax strain VC1 isolated from soil. *Environmental Science and Technology*, 46(11), 6035-6040. doi:10.1021/es301047d
- Puduppakkam, K. V., & Beckstead, M. W. (2005). Combustion modeling of glycidyl azide polymer with detailed kinetics. *Combustion Science and Technology*, 177(9), 1661-1697. doi:10.1080/00102200590956740
- Reed, R., & Chan, B. L. (1982). US4379903-A.
- Rincon Lasprilla, A. J., Rueda Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jaimes Figueroa, J. E., Jardini, A. L., & Filho, R. M. (2011). Synthesis and characterization of poly (Lactic Acid) for use in biomedical field. *Chemical Engineering Transactions*, 24, 985-990. doi:10.3303/cet1124165
- Ringuette, S., Dubois, C., & Stowe, R. (2001). On the optimization of GAP-based ducted rocket fuels from gas generator exhaust characterization. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 26(3), 118-124. doi:10.1002/1521-4087(200106)26:3<118::aid-prep118>3.0.co;2-0
- Ringuette, S., Stowe, R., Dubois, C., Charlet, G., Kwok, Q., & Jones, D. E. G. (2006). Deuterium Effect on Thermal Decomposition of Deuterated Gap: 1. Slow Thermal Analysis with a TGA-DTA-FTIR-MS. *Journal of Energetic Materials*, 24(4), 307-320. doi:10.1080/07370650600896590
- Rouilly, A., Rigal, L., & Gilbert, R. G. (2004). Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer*, 45(23), 7813-7820. doi:10.1016/j.polymer.2004.09.043
- Sadeghi, G. M. M., Morshedjian, J., & Barikani, M. (2003). Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol by FTIR and NMR spectroscopy. *Polymer Testing*, 22(2), 165-168. doi:10.1016/s0142-9418(02)00065-x
- Sadeghi, G. M. M., Morshedjian, J., & Barikani, M. (2003). Erratum: Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol by FTIR and NMR spectroscopy (Polymer Testing (2002) 22 (165-168) PII: S014294180200065X). *Polymer Testing*, 22(7), 839-839. doi:10.1016/s0142-9418(03)00010-2
- Sansone, L., Aldi, A., Musto, P., Di Maio, E., Amendola, E., & Mensitieri, G. (2012). Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff. *Journal of Food Engineering*, 111(1), 34-45. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.01.034
- Savitzky, A., & Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1627-1639. doi:10.1021/ac60214a047

- Seal, K. J., & Pantke, M. (1988). Microbiological testing of plastics: Ongoing activities of IBRG plastics project group to improve standard test procedures. *International biodeterioration*, 24(4-5), 313-320.
- Selim, K., Ozkar, S., & Yilmaz, L. (2000). Thermal characterization of glycidyl azide polymer (GAP) and GAP-based binders for composite propellants. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(3), 538-546. doi:10.1002/(sici)1097-4628(20000718)77:3<538::aid-app9>3.0.co;2-x
- Shinoda, H., Asou, Y., Kashima, T., Kato, T., Tseng, Y., & Yagi, T. (2003). Amphiphilic biodegradable copolymer, poly(aspartic acid-co-lactide): Acceleration of degradation rate and improvement of thermal stability for poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and poly(-caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 80(2), 241-250. doi:10.1016/s0141-3910(02)00404-4
- Singh, H. (2005). Current trend of R and D in the field of high energy materials (HEMs) - An overview. *Explosion*, 15(3), 120-133.
- Song, Y., Wang, L., Gyanda, R., Sakhuja, R., Cavallaro, M., Jackson, D. C., . . . Duran, R. S. (2010). Effect of the crosslink functionality on the mechanical properties of crosslinked 1,2,3-triazole polymers as potential binders for rocket propellants. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(1), 473-478. doi:10.1002/app.31426
- Stacer, R. G., & Husband, D. M. (1991). Molecular structure of the ideal solid propellant binder. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 16(4), 167-176.
- Szycher, M. (1999). *Szycher's handbook of polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press.
- Takahara, A., Hadano, M., Yamaguchi, T., Otsuka, H., Kidoaki, S., & Matsuda, T. (2005). Characterization of novel biodegradable segmented polyurethanes prepared from amino-acid based diisocyanate.(Vol. 224, pp. 207-217): Wiley-VCH Verlag. Tiré de <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200550618> doi: 10.1002/masy.200550618
- Tokumoto, K., Tamano, Y., & Okuzono, S. (1997). EP909770-A; EP909770-A1; JP11116653-A; JP11199644-A; US6307102-B1; US2002026078-A1; US6384097-B1; US6384177-B1; JP2007186711-A; JP4687668-B2.
- U.S. Army, M. C. (1964). Engineering Design Handbook - Elements of Armament Engineering, Part One - Sources of Energy: (AMCP 706-106)la dir. de.): U.S. Army Materiel Command.
- Ulery, B. D., Nair, L. S., & Laurencin, C. T. (2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 49(12), 832-864. doi:10.1002/polb.22259
- Urgun-Demirtas, M., Singh, D., & Pagilla, K. (2007). Laboratory investigation of biodegradability of a polyurethane foam under anaerobic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1599-1610. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.04.013
- Walsh, M. R., Thiboutot, S., Walsh, M. E., & Ampleman, G. (2012). Controlled expedient disposal of excess gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*, 219-220, 89-94. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.060

- Walsh, M. R., Walsh, M. E., & Hewitt, A. D. (2010). Energetic residues from field disposal of gun propellants. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 115-122. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.056
- Wang, L. (1993). Experimental study on failure mechanism of solid rocket propellant due to material and geometric effects. *Experimental Techniques*, 17(5), 37-39.
- Wang, X., Chai, C., & Luo, Y. (2012). Synthesis and characterization of azido-terminated hyperbranched polyester. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*, 28(1), 5-8.
- Weir, N. A., Buchanan, F. J., Orr, J. F., Farrar, D. F., & Dickson, G. R. (2004). Degradation of poly-L-lactide. Part 2: Increased temperature accelerated degradation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 218(5), 321-330. doi:10.1243/0954411041932809
- Witt, U., Muller, R.-J., & Deckwer, W.-D. (1995). New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(4), 215-215.
- Yildirim, H. C., & Ozupek, S. (2011). Structural assessment of a solid propellant rocket motor: Effects of aging and damage. *Aerospace Science and Technology*, 15(8), 635-641. doi:10.1016/j.ast.2011.01.002
- Younes, H. M., Bravo-Grimaldo, E., & Amsden, B. G. (2004). Synthesis, characterization and in vitro degradation of a biodegradable elastomer. *Biomaterials*, 25(22), 5261-5269. doi:10.1016/j.biomaterials.2003.12.024
- Zabrodin, V. B., Nesterov, O. V., & Entelis, S. G. (1970). Kinetics and mechanism of catalytic reactions of isocyanates and alcohols in the presence of organotin compounds- - 7. *Kinetics and Catalysis*, 11(4 pt 2), 877-878.
- Zdrahala, R. J., & Zdrahala, I. J. (1999). Biomedical applications of polyurethanes: A review of past promises, present realities, and a vibrant future. *Journal of Biomaterials Applications*, 14(1), 67-90.
- Zhigao, W., Pengjun, W., Mingming, D., Xuan, Y., Jiehua, L., Qiang, F., & Hong, T. (2011). Synthesis and micellization of new biodegradable phosphorylcholine-capped polyurethane. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 49(9), 2033-2042. doi:10.1002/pola.24632
- Zhou, Z. H., Liu, X. P., Liu, Q. Q., & Liu, L. H. (2009). Morphology, molecular mass changes, and degradation mechanism of poly-L-lactide in phosphate-buffered solution. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 48(2), 115-120. doi:10.1080/03602550802497206

ANNEXE 1 – Analyses Polyester-BNPD

Cette annexe présente les résultats des analyses RMN et DSC du polyester-BNPD non discutées dans le mémoire en raison de l'échec de la réaction d'azoturation.

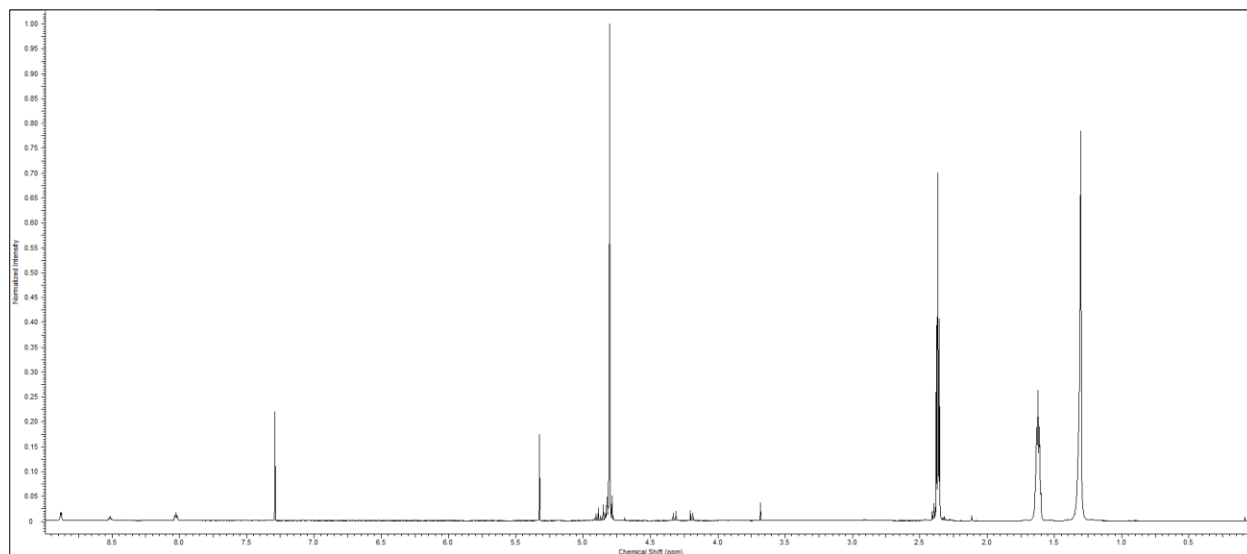


Figure 1: Analyses RMN- ^1H sur le polyester-BNPD

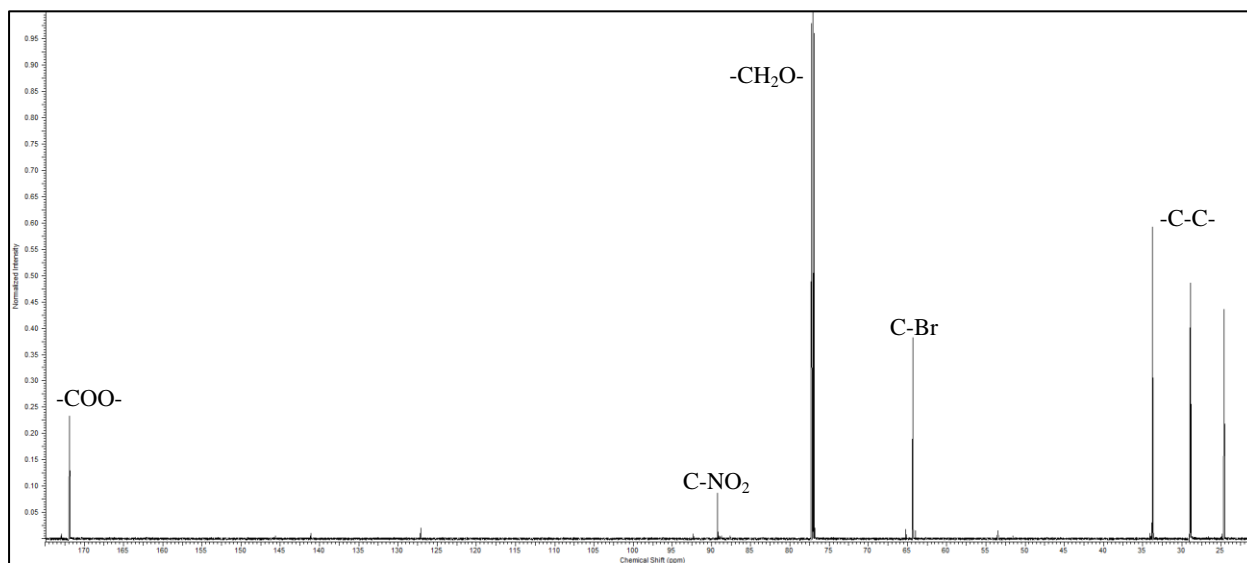


Figure 2: Analyses RMC- ^{13}C sur le polyester-BNPD

Les groupements nitros peuvent être observés sur le spectre de RMN- ^{13}C à 89.25ppm et le pic du brome à 64.31ppm. Ces derniers n'apparaissent pas directement sur les spectres de RMN- ^1H puisque le carbone comportant le brome et les groupements nitros n'est pas lié à un atome d'hydrogène.

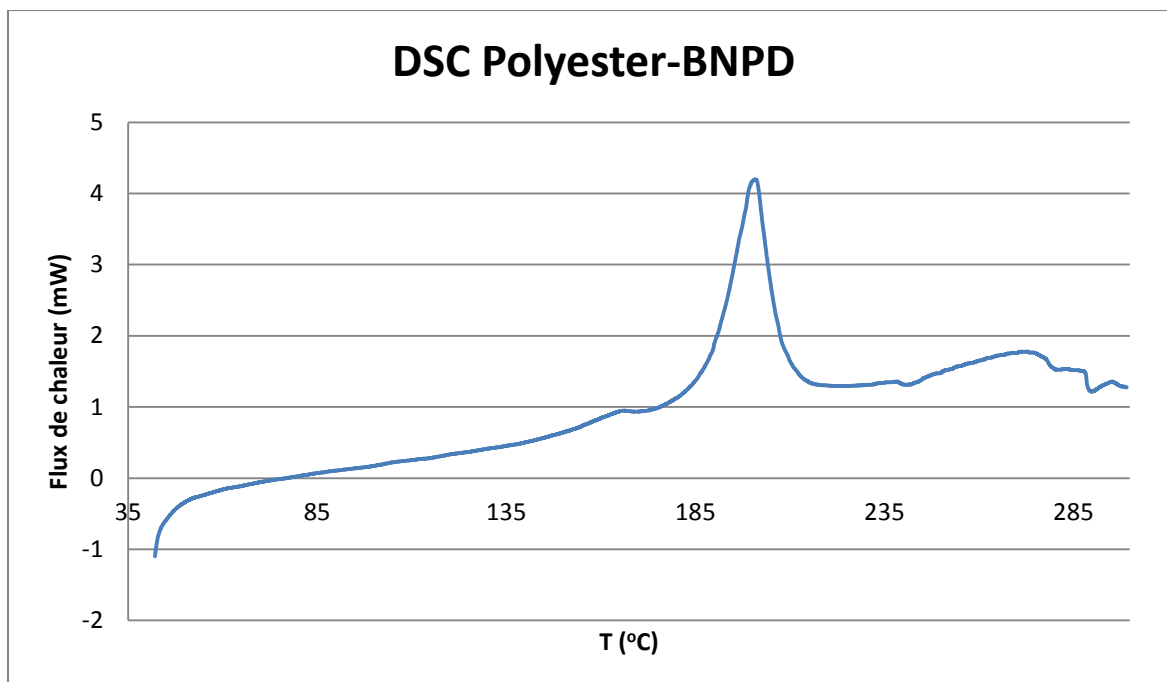


Figure 3 : Décomposition des groupements azotures en DSC du polyester-BNPD

Le polyester BNPD présente une température de dégradation des groupements nitros de 175°C à 220°C avec le maximum du pic à 200°C. L'énergie de décomposition des NO₂ a été évaluée par intégration du pic exothermique et est de 657J/g.

ANNEXE 2 – SDTA des élastomères

Il est aussi possible de mesurer les énergies de décomposition des groupements azotures par SDTA. Les analyses ont été effectuées sur un Mettler Toledo SDTA. Les énergies de décompositions calculées sont similaires à celles calculées à partir des résultats de DSC. En raison du bruit présent dans le signal, l'intervalle d'intégration des courbes a été sélectionné en analysant la dérivée des courbes obtenues. L'énergie de décomposition du copoly(éther/ester/uréthane) a été évaluée à 1678 J/g et celle du copoly(ester/uréthane) à 682 J/g.

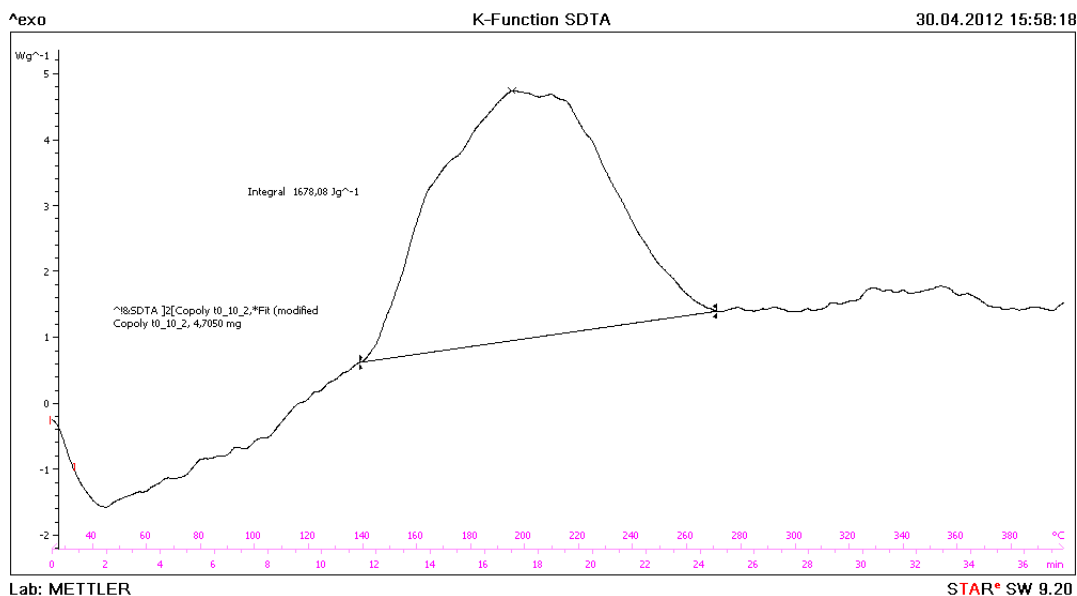


Figure 1: Décomposition des groupements azotures en SDTA du copoly(éther/ester/uréthane)

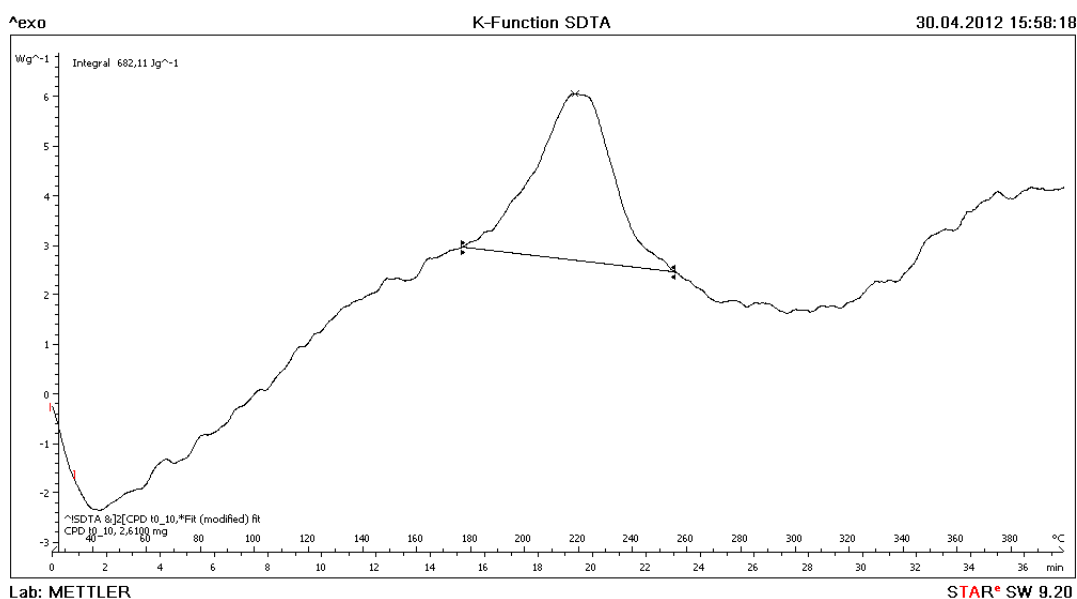


Figure 2: Décomposition des groupements azotures en SDTA du copoly(ester/uréthane)

ANNEXE 3 – Protocole expérimental pour la dégradation du PLA

| PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL | |
|---|--|
| Protocole # : | Nombres de pages: 39 Date: mai 2006 Dernière modification: août 2006 |
| Auteurs: Andréanne Harbec Lucie Jean, associée de recherche Charles Dubois, <i>Ph.D.</i> | |
| Titre: Montage expérimental dans le but éventuel de caractériser la dégradabilité d'échantillons de poly(L-lactide) dans le temps à l'aide de l'analyse dynamique mécanique (DMA) en torsion. | |
| Mots-clés: poly(L-lactide), PLA, PLLA, dégradabilité, compost, DMA, flexion | |

1. OBJECTIFS

Développer un montage où des échantillons de poly(L-lactide) (PLLA) seront enfouis à l'intérieur de compost organique et soumis à des conditions opératoires fixées pour une période de temps variable. Ces échantillons permettront éventuellement de caractériser l'évolution de la dégradabilité dans le temps par la mesure de propriétés mécaniques en torsion, soit par l'analyse dynamique mécanique (DMA). Les expérimentations s'effectueront en triplicatas.

2. CONDITIONS OPÉRATOIRES

1. Température : 57 °C
2. Conditions aérobies
3. Durée de l'expérience : 11 jours
4. Milieu environnemental : compost
 - pH : entre 6 et 8
 - Humidité : 60% de la capacité de rétention

- Composition : Les concentrations en métaux et métalloïdes ne doivent pas dépasser les teneurs de fond de la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés : Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines*, Tableau 2 : Teneurs de fond (critères A) pour les métaux et métalloïdes, ministère du Développement durable, Environnement et Parcs du Québec, 2005 (voir annexe).

3. MATÉRIEL ET SUBSTANCES

Pour la partie 4.1 Caractérisation du compost

Substances :

- ✓ Eau distillée
- ✓ Échantillon de compost (minimum de 103 g)

Appareils :

- ✓ Balance de précision ($\pm 0.01\text{g}$ et 0.0001g)
- ✓ Dessiccateur (HR < 10-15%)
- ✓ Four 105 °C
- ✓ Minuteur
- ✓ pH-mètre Accumet muni de l'électrode de type *ROSS[®] SURE-FLOWM (ORION)*
- ✓ Plaque chauffante

Instruments :

- ✓ Bécher de 100 ml
- ✓ 2 béchers de 600ml
- ✓ Chaudière
- ✓ Coupelles en aluminium (voir la section **7. RECOMMANDATIONS**)
- ✓ Entonnoir Buchner Coors No 60240
- ✓ Mortier
- ✓ Papier filtre Whatman GF/C de 47mm
- ✓ Spatules en acier inox
- ✓ Support à entonnoir
- ✓ Tamis de 4.75 mm

- ✓ Thermomètre pouvant atteindre 100 °C
- ✓ Tige de verre

Pour les parties subséquentes :

Substances :

- ✓ 70 litres de compost
- ✓ Eau désionisée (18.2 MΩ.cm)
- ✓ Éthanol (C₂H₅OH) 70% et 95%
- ✓ 100g de NatureWorks® PLA (polylactide) polymer 4042D

Appareils :

- ✓ Dessiccateur (HR < 10-15%)
- ✓ Four dépressurisé (vaccum) (45 °C)
- ✓ Hotte microbiologique
- ✓ Incubateur (57 °C)
- ✓ Mini-presse pour la mise en forme des polymères
- ✓ Plaque de mise en forme (mini-presse) ayant un moule de 6 cm de longueur x 1.2 cm de largeur (minimum) et 3 mm d'épaisseur

Instruments :

- ✓ Arrosoir à bec perforé
- ✓ 5 bacs de plastique transparents de 4 (dimension : 10 cm haut x 29 cm long x 19 cm de large) avec couvercles
- ✓ Bécher de 500 ml
- ✓ Bécher de 800 ml
- ✓ Petit brosse
- ✓ Chaudière
- ✓ Crayons marqueurs indélébiles
- ✓ Mortier
- ✓ Plats d'aluminium
- ✓ Rubans collants de couleur
- ✓ Ruban adhésif (scellant)
- ✓ Petits sacs de plastiques refermables

- ✓ Grosse spatule en inox
- ✓ Tamis de 4.75 mm
- ✓ Truelle
- ✓ 2 vaporisateurs

4. MÉTHODOLOGIE

Homogénéisation du compost

Cette étape doit être préalablement effectuée pour chaque échantillon de compost utilisé pour toute caractérisation ou avant son introduction dans le bac. Toutefois, il n'est pas requis d'effectuer cette étape pour tout le volume de compost nécessaire aux expérimentations au même moment.

1. Retirer tout matériel inerte du compost (ex. : roche, verre, métal, bois ...)
2. Uniformiser la densité du compost à l'aide d'un mortier
3. Tamiser le compost à l'aide d'un tamis de 4.75 mm
4. Mélanger le compost ;

Afin de faciliter le tamisage, tamiser tout d'abord le compost à l'aide d'un tamis d'un peu plus de 5 mm puis à reprendre le tamisage à l'aide du tamis de 4.75 mm.

4.2 Caractérisation initiale du compost

pH

À réaliser en triplicata

Le pH du compost devrait se situer entre 6 et 8. Un pH en dessous de cet intervalle peut abriter une flore microbienne atypique tandis qu'un pH situé au-dessus de 8 favorise le maintien dans le compost du CO₂ provenant de la biodégradation.

Pour les manipulations, se référer au protocole : ESTRELLA, Sandra, *Détermination du pH d'un échantillon de tourbe à l'aide d'un pH-mètre*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. A8, 2000, 4 pages.

Noter les résultats au tableau suivant :

Tableau 1 : Mesures du pH du compost

| Réplicat | pH (± 0.01) |
|----------|-------------------|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| Moyenne | |

Composition du compost

La composition du compost est fournie par le fournisseur.

4.1.1 Capacité de rétention d'eau au champ

À réaliser en triplicata

La capacité de rétention d'eau au champ maximale du compost doit être déterminée afin d'appliquer les conditions opératoires fixées, soit 60% de la capacité de rétention d'eau.

Pour les manipulations, se référer au protocole : LEDUC, Manon, *Capacité de rétention d'eau au champ d'un échantillon de sol*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. A23, 2002, 4 pages.

Noter les résultats au tableau suivant :

Tableau 2 : Mesures pour l'évaluation de la capacité de rétention d'eau au champ (CRCss) du compost

| Données | Réplicat | | |
|---|----------|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Masse de la coupelle (P1) (± 0.0001 g) | | | |
| Masse compost saturé en eau + coupelle (P2) (± 0.0001 g) | | | |

| | |
|---|--|
| Masse compost sec + coupelle (P3) (± 0.0001 g) | |
| CRCss (g d'eau/ g de compost sec) | |

4.1.2 Humidité initiale du compost

À réaliser en triplicata

La quantité d'eau initialement contenue dans le compost est déterminée initialement.

1. Peser une coupelle d'aluminium vide et noter la masse obtenue au tableau 3 ;
2. Ajouter environ 3 grammes de compost dans la coupelle et noter la masse de l'ensemble coupelle + compost ;
3. Assécher l'échantillon pendant 16 heures (minimum) au four à 105 °C ;
4. Peser de nouveau l'ensemble coupelle + compost et noter la masse;
5. La quantité d'eau par gramme de compost est calculée à l'aide de cette relation (éq.1) :

$$\frac{\left(\text{masse}_{\text{coupelle+composte humide}} - \text{masse}_{\text{coupelle+composte sec}} \right)}{\left(\text{masse}_{\text{coupelle+composte sec}} - \text{masse}_{\text{coupelle}} \right)} [=]$$

$$\frac{g \text{ d'eau}}{g \text{ de compost sec}} \quad (1)$$

Tableau 3: Caractérisation de l'humidité initiale

| Données | Réplicat | | |
|--|----------|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Masse coupelle (± 0.0001 g) (P4) | | | |
| Masse coupelle + compost humide (± 0.0001 g) (P5) | | | |
| Masse coupelle + compost sec (± 0.0001 g) (P6) | | | |
| Humidité initiale (g eau / g compost sec) (P7) = (P5-P6)/(P6-P4) | | | |
| Masse compost sec / masse compost humide (P8) = (P6-P4) / (P5-P4) | | | |

Note : Prévoir l'assèchement au four de cet échantillon de compost en même temps que celle permettant de déterminer la capacité de rétention en eau (voir la section **4.1.3 Capacité de rétention d'eau au champ**)

4.1.3 Préparation des échantillons de PLLA

Préalablement, le polylactide en pastilles doit être asséché dans un four dépressurisé (vacuum, pression < 400 Pa) à 45 °C pendant 24 heures (minimum). Par la suite, ceux-ci doivent être mise en forme dans la plaque prévue à cet effet (voir **3. MATÉRIELS ET SUBSTANCES**). Pour les manipulations, se référer à l'article : BURLET, Jérôme, Marie-Claude Heuzey, Charles Dubois, Paula Wood-Adams, Josée Brisson, *Thermal stabilization of high molecular weight L-poly lactide*, ANTEC, 2005, 5 pages.

Suite à la mise en forme des échantillons, ceux-ci doivent être taillés et asséchés dans un four dépressurisé (vacuum, pression < 400 Pa) à 45°C pendant 24 heures (minimum). La longueur des échantillons doit se situer entre 2.5 et 3 cm. La largeur et l'épaisseur doivent être les mêmes pour tous les échantillons, soient respectivement 1 cm et 3 mm. Les échantillons doivent être entreposés dans le four dépressurisé jusqu'à leur insertion dans le compost.

Préparation des bacs de compost et identification du matériel

Il y aura 3 bacs contenant les échantillons expérimentaux. À l'intérieur de ces bacs, il y aura 6 échantillons d'enfouis (18 échantillons au total). Le retrait des triplicatas s'effectuera à intervalles réguliers pendant 11 jours. L'ordre du retrait des réplicats se fera selon la séquence présentée au tableau 4, car les échantillons de chaque triplicata sont dispersés à travers les deux bacs.

De plus, il y aura deux bacs contenant des témoins. Le premier bac contiendra les témoins biotiques secs tandis que le second contiendra les témoins abiotiques. À l'intérieur de ces bacs, il y aura 2 triplicatas d'enfouis, soit 6 échantillons. Au bout de 4 à 5 jours et au bout de 11 jours, un triplicata sera prélevé.

Selon la littérature, la dégradation du polylactide s'effectue en deux étapes. Tout d'abord, ce polymère est dégradé chimiquement par sa réaction avec l'eau, soit l'hydrolyse. Ensuite, la biodégradation proprement dite entre en jeu. Les oligomères de ce plastique peuvent être dégradés par les micro-organismes du milieu, qui ne peuvent s'attaquer initialement directement au polymère. Le témoin biotique sec permettra de confirmer ce fait. Quant au témoin abiotique humide, celui-ci permettra d'affirmer si la biodégradation a débuté au niveau des bacs expérimentaux.

1. Graduer chaque bac à 4 et 8 cm à partir du bas ;
2. Identifier chaque bac (expérimentaux : E, témoins biotiques secs : TS, témoins abiotique : TA)
3. Identifier l'emplacement des échantillons sur la paroi du bac. Ne pas identifier directement sur l'échantillon afin d'éviter toute perturbation au niveau de la dégradation des échantillons. Pour de plus amples informations sur la disposition des échantillons, se référer à la figure 1.
4. Peser chaque bac et noter la masse obtenue au tableau 4.

Tableau 4 : Identification du matériel pour les échantillons expérimentaux

| Identification du bac (sem-type) | Identification du réplikat | Ordre du retrait | Masse de l'échantillon ($\pm 0.0001\text{g}$) | Masse totale des triplicatas du bac ($\pm 0.0003\text{g}$) | Masse du bac/ Masse du bac + couvercle ($\pm 0.1\text{g}$) |
|----------------------------------|----------------------------|------------------|---|--|--|
| E-1 | 1E | 1 | | | |
| | 2E | 2 | | | |
| | 3E | 3 | | | |
| | 4E | 4 | | | |
| | 5E | 5 | | | |
| | 6E | 6 | | | |
| E-2 | 7E | 1 | | | |
| | 8E | 2 | | | |
| | 9E | 3 | | | |
| | 10E | 4 | | | |
| | 11E | 5 | | | |
| | 12E | 6 | | | |
| E-3 | 13E | 1 | | | |
| | 14E | 2 | | | |
| | 15E | 3 | | | |
| | 16E | 4 | | | |
| | 17E | 5 | | | |
| | 18E | 6 | | | |
| TS | 1S | 1 | | | |
| | 2S | 1 | | | |
| | 3S | 1 | | | |
| | 4S | 2 | | | |
| | 5S | 2 | | | |
| | 6S | 2 | | | |
| TA | 1A | 1 | | | |
| | 2A | 1 | | | |
| | 3A | 1 | | | |
| | 4A | 2 | | | |
| | 5A | 2 | | | |
| | 6A | 2 | | | |

4.1.4 Préparation du compost Échantillons expérimentaux

1. Remplir de compost préalablement homogénéisé (voir section **4.1 Homogénéisation du compost**) les bacs expérimentaux environ 1 cm au-dessus du trait de 8 cm ;
2. Fermer le bac et imperméabiliser à l'aide de ruban adhésif ;

Témoins secs

Les témoins secs seront enfouis dans du compost déshumidifié. Afin de faciliter le tamisage du compost lors de cette étape, l'homogénéisation du compost doit être faite lorsque le compost a été asséché.

1. Assécher environ 20 litres au four à 105 °C pendant 16 heures dans des plats d'aluminium ;
2. Laisser refroidir les plats d'aluminium remplis de compost secs au dessiccateur (HR<10%) pendant 1 heure.
3. Procéder à l'homogénéisation du compost (voir section **4.1 Homogénéisation du compost**) et entreposer le compost dans le bac prévu à cet effet ;
4. Fermer le bac et imperméabiliser à l'aide de papier aluminium ;

Le compost ayant été asséché se durcit de façon non négligeable et ne peut donc être tamisé directement. Tout d'abord, insérer une portion de compost sec dans un grand sac de type Ziploc et refermer ce dernier. À l'aide d'un mortier, concasser les agrégats de compost puis procéder au tamisage.

Puisque que l'assèchement du compost peut se faire sur plusieurs jours étant donné la grandeur limitée du four, entreposer le compost asséché et tamisé dans le bac prévu pour les témoins secs, refermé et scellé à l'aide de paraffine.

Témoins abiotiques

Les témoins abiotiques seront enfouis dans du compost ayant été autoclavé. Bien qu'un sol ayant été traité à l'autoclave n'ait pas tendance à conserver sa stérilité à long terme, des expériences antérieures ont démontré que le compost peut demeurer stérile à court terme. Afin de s'assurer que le compost utilisé puisse en faire autant, il est recommandé de procéder à des tests préliminaires au BacLight sur un échantillon de compost ayant été stérilisé il y a une semaine. Pour les manipulations, se référer au protocole : CASTEGNIER, Françoise, Lucie Jean, *Énumération directe des bactéries viables et totales d'un échantillon d'eau ou de sol par microscopie à épifluorescence*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. 43J, 2000, 11 pages.

1. Remplir de compost homogénéisé le bac prévu pour les témoins abiotiques dépassé le trait de 8 cm (2-3 cm de plus) (voir section **4.1 Homogénéisation du compost**) ;
2. Refermer le bac et couvrir de papier d'aluminium le pourtour ;
3. Autoclaver à deux reprises le bac pendant 40 minutes en mode liquide ;
4. Laisser refroidir le bac pendant une nuit ;

4.1.5 Caractérisation de l'humidité du compost des échantillons expérimentaux et témoins

Échantillons expérimentaux

1. Transférer le contenu des trois bacs dans une chaudière ;
2. Mélanger à l'aide d'une truelle le compost à l'intérieur de celle-ci;
3. Procéder à la caractérisation du niveau d'humidité pour les trois bacs selon la méthode détaillée à la section **4.2.4 Humidité initiale du compost**. Noter les résultats obtenus au tableau 5 ;
4. Remplir les bacs de compost au-dessus du trait de 8 cm, les refermer et les imperméabiliser à l'aide de ruban adhésif ;

Témoins abiotiques

1. Stériliser à l'autoclave pendant 20 minutes en mode instrument le matériel suivant :
 - ✓ 1 spatule
 - ✓ 3 coupelles d'aluminium

✓ 1 truelle

2. Nettoyer à l'éthanol 70% la hotte microbiologique ;
3. Vaporiser l'extérieur du matériel stérilisé et du bac contenant le compost abiotique d'éthanol 70% en déposant le tout sous la hotte microbiologique ;
4. Procéder ainsi pour la balance de précision (± 0.0001 g) en prenant soin de la calibrer ;
5. Démarrer la ventilation en allumant les lumières UV pour 15 minutes ;
6. Éteindre les lumières UV et allumer les néons ;
7. Mélanger à l'aide de la truelle le contenu du bac ;
8. Peser environ exactement 3 grammes de compost dans trois coupelles d'aluminium sous la hotte ;
9. Procéder à la caractérisation du niveau d'humidité pour les deux bacs selon la méthode détaillée à la section 4.2.4 **Humidité initiale du compost**. Noter les résultats obtenus au tableau 5 ;
10. Refermer le bac et imperméabiliser à l'aide de papier aluminium ;
11. Éteindre la ventilation et les lumières de la hotte microbiologique.

Tableau 5 : Caractérisation du niveau d'humidité de départ

| BAC E-1, E-2, E-3 | | | |
|--|----------|-----|-----|
| Données | Réplicat | | |
| | 1-1 | 1-2 | 1-3 |
| Masse coupelle ($\pm 0.0001\text{g}$) (P4) | | | |
| Masse coupelle + compost humide ($\pm 0.0001\text{g}$) (P5) | | | |
| Masse coupelle + compost sec ($\pm 0.0001\text{g}$) (P6) | | | |
| Humidité initiale (g eau / g compost sec) (P7) = (P5-P6)/(P6-P4) | | | |
| Masse compost sec / masse compost humide (P8) = (P6-P4) / (P5-P4) | | | |
| BAC TA | | | |
| Données | Réplicat | | |
| | A-1 | A-2 | A-3 |
| Masse coupelle ($\pm 0.0001\text{g}$) (P4) | | | |
| Masse coupelle + compost humide ($\pm 0.0001\text{g}$) (P5) | | | |
| Masse coupelle + compost sec ($\pm 0.0001\text{g}$) (P6) | | | |
| Humidité initiale (g eau / g compost sec) (P7) = (P5-P6)/(P6-P4) | | | |
| Masse compost sec / masse compost humide (P8) = (P6-P4) / (P5-P4) | | | |
| BAC TS | | | |
| Données | Réplicat | | |
| | A-1 | A-2 | A-3 |
| Masse coupelle ($\pm 0.0001\text{g}$) (P4) | | | |
| Masse coupelle + compost humide ($\pm 0.0001\text{g}$) (P5) | | | |
| Masse coupelle + compost sec ($\pm 0.0001\text{g}$) (P6) | | | |
| Humidité initiale (g eau / g compost sec) (P7) = (P5-P6)/(P6-P4) | | | |
| Masse compost sec / masse compost humide (P8) = (P6-P4) / (P5-P4) | | | |

4.3. Insertion des échantillons dans le compost

Bacs expérimentaux et témoins biotiques secs

1. Prélever du four le nombre requis d'échantillons pour chaque bac et peser la masse de chacun. Noter le résultat au tableau 4. Déposer les échantillons sur une feuille numérotée afin de conserver leur identification jusqu'à leur enfouissement dans le compost ;

2. Aérer le compost à l'aide d'une truelle ;
3. Abaisser le niveau du compost dans le bac à 4 cm. Se servir, par exemple, de plat de pyrex pour contenir le compost supplémentaire. Ne pas mélanger le compost entre les bacs expérimentaux et le témoin ;
4. Placer les échantillons de chaque bac sur la surface du compost disposés selon la figure 1, espacés le plus uniformément possible ;
5. Recouvrir de compost les échantillons jusqu'au trait de 8 cm en reprenant le compost contenu dans les plats correspondants ;
6. Fermer les bacs et imperméabiliser à l'aide de ruban adhésif.

Témoins abiotiques

1. Stériliser à l'autoclave pendant 20 minutes en mode instrument le matériel suivant :
 - ✓ 1 truelle
 - ✓ 3 plats de pyrex
 2. Procéder de la même façon pour l'introduction des échantillons expérimentaux et témoins biotiques secs, mais sous conditions stériles, soit sous la hotte microbiologique. Pour les manipulations relatives à ce type de condition, se référer à la section **4.3.4**
- Caractérisation de l'humidité du compost des échantillons expérimentaux et des témoins.** Étant donné que l'eau entraîne la dégradation du PLLA, vaporiser les échantillons d'éthanol 95% au lieu de 70% ;
3. Fermer le bac et imperméabiliser à l'aide de papier d'aluminium.

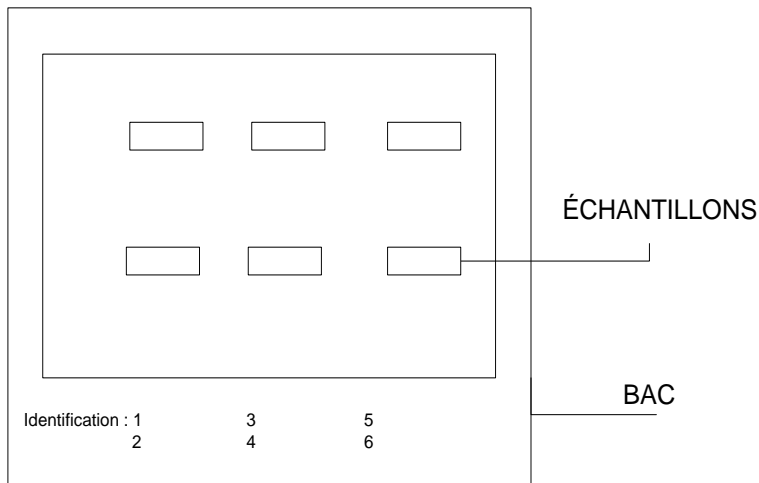


Figure 1: Disposition des échantillons (exemple du bac E-1, vu de haut)

4.5 Humidification des bacs et démarrage de l'incubation

Pour les échantillons expérimentaux et les témoins abiotiques seulement :

1. Stériliser 2 bouteilles autoclavables de 1 L remplis d'eau distillée à l'autoclave en mode liquide pendant 20 minutes ;
2. Peser la masse des bacs expérimentaux et témoins abiotiques remplis de compost (avec le couvercle) à l'aide de la balance ± 0.01 g et noter les résultats au tableau 6. Calculer par le fait même la masse de compost de chaque bac à l'aide des données du tableau 4 et 6 et noter le résultat au tableau 6 ;
3. Calculer la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une humidité correspondant à 60% de la capacité de rétention. Cette quantité d'eau est calculée à l'aide des données du tableau 3, 5 et 6. Noter le résultat au tableau 7.

$$\text{Masse d'eau à ajouter (g d'eau)} = (0.6 \times CRC_{ss} - P7) \times P8 \times \text{masse composte dans le bac}$$

(2)

4. Ajouter la quantité d'eau nécessaire aux bacs à l'aide de l'arrosoir en maintenant les bacs sur la balance. Pour les témoins, effectuer cette manipulation sous la hotte microbiologique. Se référer encore à la section 4.3.4. Ne pas oublier de vaporiser

l'intérieur et l'extérieur de l'arrosoir ainsi que la balance à l'éthanol. Utiliser l'eau ayant été stérilisée ;

5. Refermer les bacs ;
6. Reprendre l'étape 2 avec le compost humidifié. Ceci correspondra à la masse recherchée lors des ajouts d'eau subséquents ;

Pour tous les échantillons :

7. Incuber les bacs avec leur couvercle et imperméabilisé à l'aide de papier d'aluminium dans l'incubateur à 55°C ;
8. Noter la date et l'heure du début de l'incubation au tableau 8.

Tableau 6 : Masses de compost des bacs

| Bac | Masse (bac + couvercle + compost + échantillons) ($\pm 0.01\text{g}$) | Masse compost ($\pm 0.03\text{g}$) |
|-----|---|--|
| E-1 | | |
| E-2 | | |
| TA | | |

Tableau 7 : Masses d'eau à ajouter aux bacs et humidité relative initialement

| Bac | Masse d'eau à ajouter (± 0.01 g) | Masse d'eau ajoutée (± 0.01 g) | Masse bac + couvercle + compost humidifié (± 0.01 g) | Masse bac + compost humidifié (± 0.01 g) |
|------|--|--|--|---|
| S1-E | | | | |
| S2-E | | | | |
| TA | | | | |

4.6 Suivi des échantillons

À tous les jours, vérifier le niveau d'humidité des bacs des échantillons expérimentaux et des témoins abiotiques et ajuster le contenu en eau à l'aide d'un vaporisateur rempli d'eau distillée. Afin de vérifier la quantité d'eau à ajouter s'il y a lieu, peser l'ensemble bac + couvercle + compost sur la balance ± 0.01 g. Ouvrir le bac et ajouter l'eau manquante directement sur la balance jusqu'à l'obtention de la masse recherchée. Pour les témoins abiotiques, stériliser le vaporisateur à l'aide d'éthanol 70% et procéder aux ajouts d'eau stérile sous la hotte microbiologique (se référer à la section 4.3.4). Lorsqu'il y aura prélèvement d'échantillons, l'ajout d'eau devra être effectué après le retrait. De plus, il sera nécessaire de tenir compte de la masse perdue suite à leur retrait pour l'ajustement de l'eau (voir section **4.6 Prélèvements des échantillons**).

4.7 Prélèvements et nettoyage des échantillons

Pour les échantillons expérimentaux, prélever les triplicatas du compost de manière échelonné sur 11 jours. Pour les témoins, prélever le premier triplicata au bout d'une environ 5 jours et le second au bout de 11 jours.

1. Identifier pour chaque échantillon à retirer 3 béciers à leur numéro d'identification ;

Pour les échantillons expérimentaux et les témoins biotiques secs :

2. Prélever les échantillons à retirer à l'aide de spatules. Minimiser autant que faire se peut les pertes de compost. Ne pas utiliser les mêmes spatules entre les bacs;

3. Pour chaque échantillon, mettre un bécher identifié à son numéro sur la balance de précision ± 0.0001 g et remettre celle-ci à zéro. Peser ensuite l'échantillon sale et noter la masse au tableau 8 ;
4. Égaliser le sol à l'aide des spatules et refermer le bac ;

Pour les témoins abiotiques :

5. Stériliser 2 spatules à l'autoclave pendant 20 minutes en mode instrument ;
6. Reprendre l'étape 2 à 5 en effectuant les manipulations sous la hotte microbiologiques. Se référer à la section 4.3.4 ;

Pour tous les échantillons :

7. Nettoyer avec précaution à l'eau distillée les échantillons afin d'enlever les résidus de compost et l'assécher à l'aide de papier kimwipes ;
8. Déposer l'échantillon dans un nouveau bécher propre identifié ;
9. Ajouter de l'éthanol 95% dans le bécher pour que l'échantillon soit immergé (environ 1 cm d'éthanol) ;
10. Laisser reposer sous la hotte ventilée pendant 5 minutes ;
11. Retirer les échantillons de l'éthanol et les assécher à l'air puis les déposer à nouveau dans un bécher propre identifié. Le surplus d'éthanol sera laissé sous la hotte jusqu'à son évaporation complète ;
12. Rincer à l'eau distillée les échantillons et les assécher de nouveau à l'aide de papier kimwipes ;
13. Déposer chaque échantillon sur du papier d'aluminium identifié (type plastique, nom expérimentateur, date, numéro échantillon) ;
14. Déposer le temps dans four vacuum à 25 degrés Celsius pour 24 heures en notant la date et l'heure à laquelle chaque échantillon a été mis dans le four. Suite aux 24 heures de séchage, entreposer les échantillons dans un dessicateur jusqu'à la prise de mesure ;
15. Pour l'ajustement de la quantité d'eau dans le bac, la nouvelle masse recherchée de l'ensemble bac + couvercle + compost se calcule en soustrayant la masse des échantillons sales ayant été retiré du bac à l'ancienne masse recherchée.

Notes : La durée de compostage des échantillons correspond au temps s'étant écoulé entre l'insertion des bacs dans l'incubateur lors du départ de l'expérience et le début de l'assèchement au four.

4.8 Vérification de la stérilité du compost des témoins abiotiques

Afin de s'assurer que le compost des témoins abiotiques est demeuré stérile au bout de 11 jours, il est recommandé de procéder à des tests au BacLight sur un échantillon de compost. Pour les manipulations, se référer au protocole : CASTEGNIER, Françoise, Lucie Jean, *Énumération directe des bactéries viables et totales d'un échantillon d'eau ou de sol par microscopie à épifluorescence*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. 43J, 2000, 11 pages.

5. SANTÉ ET SÉCURITÉ

- Consulter la fiche signalétique de l'éthanol et du poly(L-lactide) ;
- Le port de lunette protectrice, gants et sarrau est nécessaire lors des manipulations.
- Les manipulations avec l'éthanol doivent être faite sous une hotte ventilée ou microbiologique si nécessaire ;

6. RÉFÉRENCE(S)

- Norme ISO 846 :1997(F)
- Norme ASTM D 5988-03
- Norme ASTM D5338-98(2003)
- BURLET, Jérôme, Marie-Claude Heuzey, Charles Dubois, Paula Wood-Adams, Josée Brisson, *Thermal stabilization of high molecular weight L-polylactide*, ANTEC, 2005, 5 pages.
- CASTEGNIER, Françoise, Lucie Jean, *Énumération directe des bactéries viables et totales d'un échantillon d'eau ou de sol par microscopie à épifluorescence*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. 43J, 2000, 11 pages.

- ESTRELLA, Sandra, *Détermination du pH d'un échantillon de tourbe à l'aide d'un pH-mètre*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement
- LEDUC, Manon, *Capacité de rétention d'eau au champ d'un échantillon de sol*, Protocole standard d'opération de la Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, École Polytechnique de Montréal, no. A23, 2002, 4 pages.
- Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés : Annexe 2 : Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines, Tableau 2 : Teneurs de fond (critères A) pour les métaux et métalloïdes, ministère du Développement durable, Environnement et Parcs du Québec, 2005.

7. RECOMMANDATIONS

- Il est recommandé d'utiliser des coupelles d'aluminium au lieu des coupelles de plastique lors des pesées afin d'éviter la statique ;
- Il est recommandé de procéder à une période d'évaluation de la température à l'intérieur de l'incubateur, afin de déterminer si celui-ci peut maintenir une température de 55 degrés Celsius à long terme et déterminer à quelle température l'indicateur doit être positionné réellement (dû à l'incertitude de l'incubateur) ;
- Le compost devrait avoir été préférablement produit à partir de matières organiques que l'on retrouve généralement dans les dépotoirs (ex. : herbes, feuilles mortes, etc.) afin d'être le plus représentatif du milieu à l'intérieur duquel se dégrade le PLLA. Éviter le compost de fumier.
- Les échantillons de PLLA doivent être le plus uniformes possible. Par exemple, éviter la présence de bulles d'air à l'intérieur de ceux-ci lors de l'extrusion des plaques.

ANNEXE 4 – Propriétés du compost

Tableau 1: pH du compost

| Échantillon | pH |
|-------------|------|
| 1 | 6.40 |
| 2 | 6.57 |
| 3 | 6.50 |
| Moyenne | 6.49 |

Tableau 2: Capacité de rétention d'eau au champ

| Échantillon | m _{coupelle aluminium} (P1) | M _{coupelle + compost} saturé d'eau (P2) | M _{coupelle + compost} sec (P2) | CRCss (g _{eau} /g _{compost sec}) |
|---------------|---|--|---|--|
| 1 | 1.036g | 17.576g | 4.394g | 3.000 |
| 2 | 1.007g | 20.400g | 5.165g | 2.950 |
| 3 | 0.985g | 20.978g | 5.011g | 3.186 |
| CRCss moyenne | | | | 3.045 |

Tableau 3: Humidité initiale

| Échantillon | m _{coupelle aluminium} (P1) | M _{coupelle + compost} saturé d'eau (P2) | M _{coupelle + compost} sec (P2) | Humidité initiale (g _{eau} /g _{compost sec}) |
|---------------------------|---|--|---|--|
| 1 | 1.013g | 9.901g | 3.611g | 1.742 |
| 2 | 1.034g | 6.568g | 2.400g | 1.737 |
| 3 | 1.005g | 10.365g | 3.829g | 1.707 |
| Humidité initiale moyenne | | | | 1.728 |

ANNEXE 5 – Analyses de biodégradabilité par ATR-FTIR

Cette annexe présente les résultats des analyses ATR-FTIR effectuées sur les élastomères avant et après dégradation. Ces derniers sont présentés en annexe principalement en raison du fait que les analyses par ATR sont des analyses de surface et aussi du fait que les liens C-F du téflon utilisé lors des analyses peuvent apparaître dans les spectres. Le téflon a été employé afin de protéger le cristal de la cellule d'analyse du poinçon employé afin de garantir une pression uniforme sur la cellule. Certains échantillons se sont brisés sous la pression appliquée et il est possible que le contact entre l'échantillon et la cellule n'ait pas été uniforme. En raison des problèmes mentionnés, les analyses ATR-FTIR n'ont pas été utilisées lors de l'interprétation des résultats. Les différences entre les résultats d'ATR et photoacoustique s'expliquent par les problèmes mentionnés.

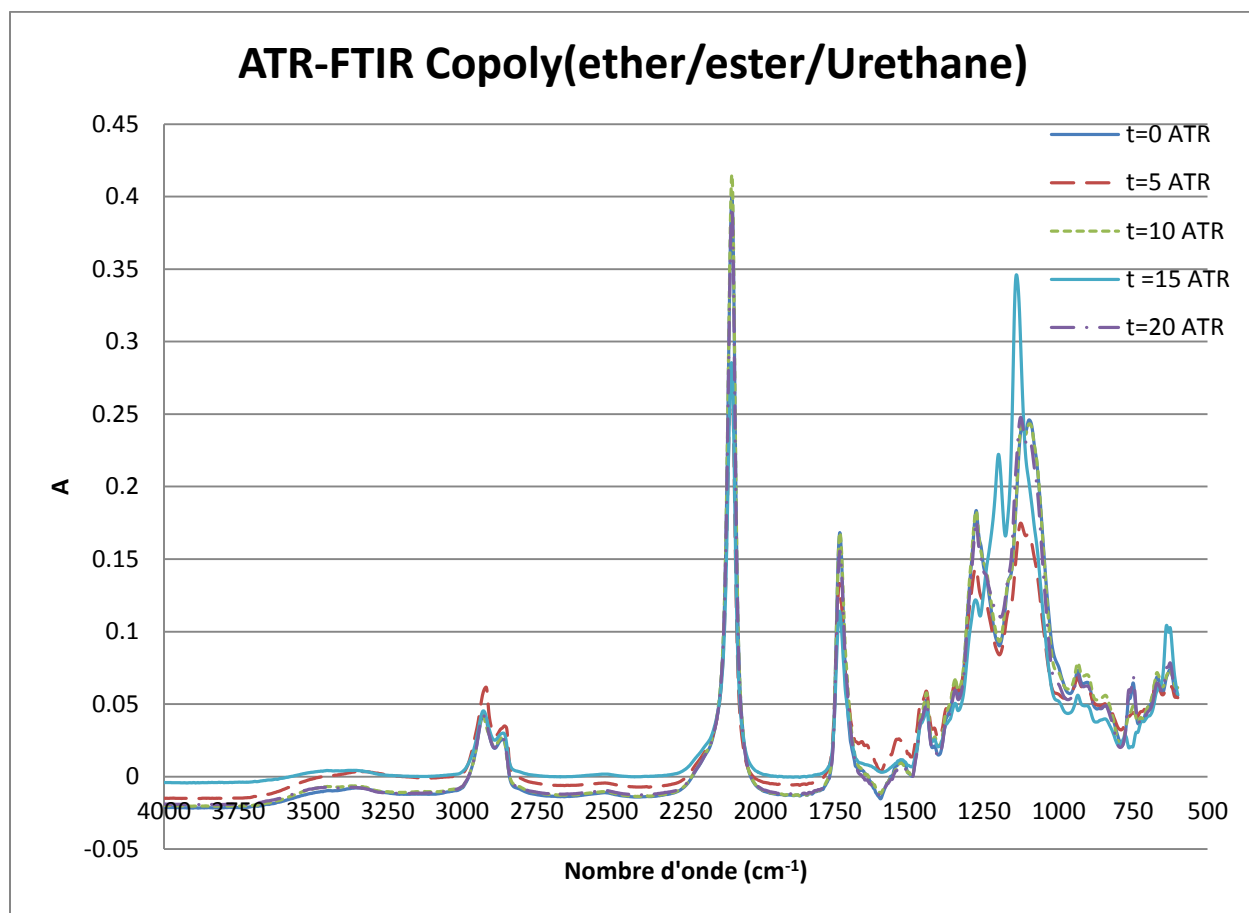


Figure 1: Évolution de la dégradation par ATR-FTIR du copoly(éter/ester/uréthane)

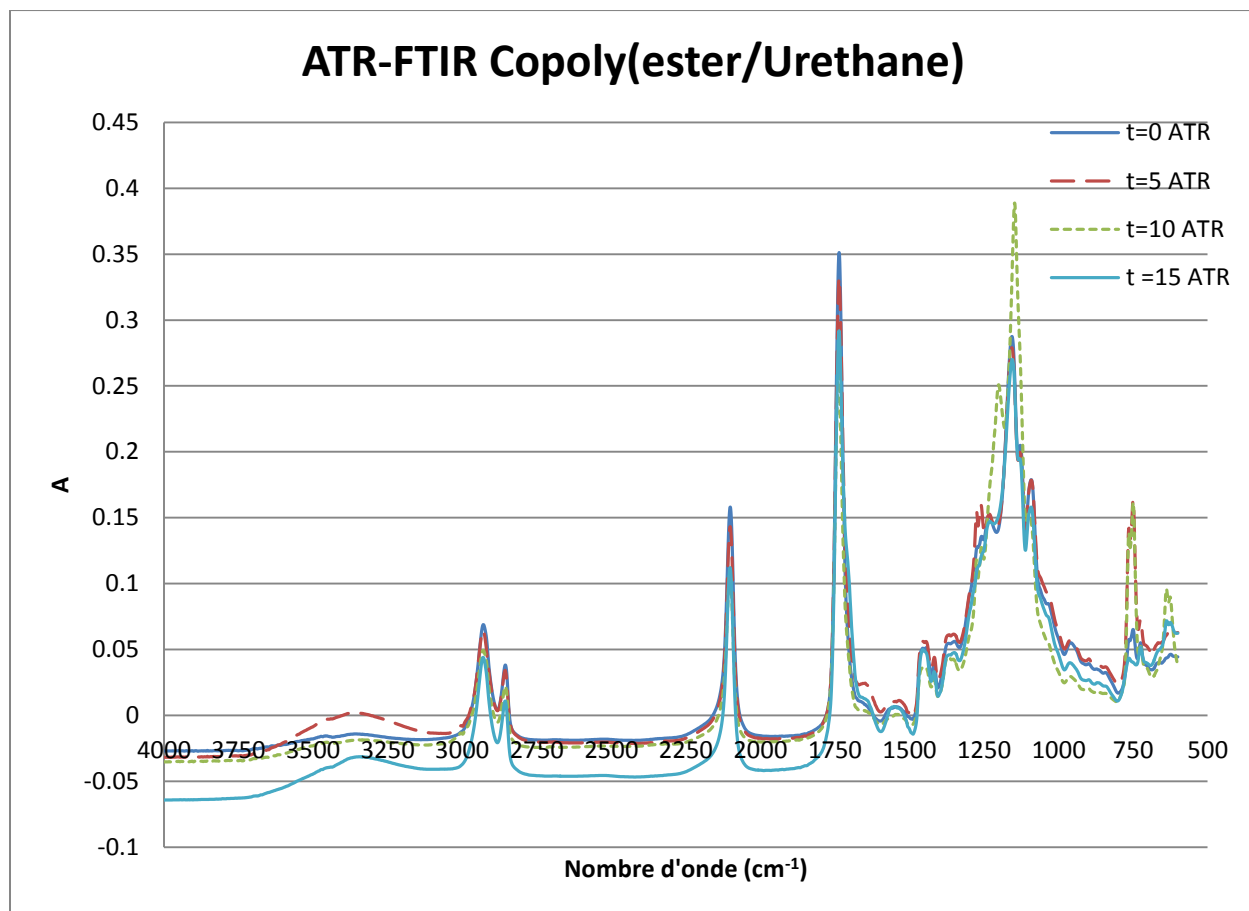


Figure 2: Évolution de la dégradation par ATR-FTIR du copoly(ester/uréthane)